

Mirko Hokka

LCF-katalyytin aktiivisuuden ja lisäysten seurannan kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikka
Insinöörityö
28.5.2013

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Mirko Hokka LCF-katalyytin aktiivisuuden ja lisäysten seurannan kehittäminen 59 sivua + 17 liitettä 28.5.2013
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Veli-Matti Taavitsainen Käyttöpäällikkö Joni Kunnas
<p>Neste Oilin Porvoon jalostamo on keskittynyt keskitisletuotantoon, ja siellä sijaitsevan tuotantolinja neljän päätehtävänä on pilkkoa ja vedyttää jalostamon tyhjötislauksen pohjaöljy arvokkaimmiksi tuotteiksi. Pohjaöljy käsitellään LCF-reaktoreissa, joissa pohjaöljystä ja tuotteista poistetaan korkean lämpötilan, katalyytin ja vedyn kanssa rikkiä, typpeä ja metalleja. Reaktoreiden katalyytti deaktivoituu siihen tarttuvien epäpuhtauksien takia. Aktiivisuuden pitämiseksi vaaditulla tasolla siirretään reaktoreihin tuoretta ja poistetaan vähiten aktiivista katalyyttiä päivittäin.</p> <p>Tavoitteena oli selvittää, miten nykyisillä tuotannon työkaluilla voidaan katalyytin aktiivisuutta ja määrää seurata ja optimoida. Tämän pohjalta haluttiin lisäysten seurantaa tehdä automaattisemmaksi ja vähentää tuotannon kuormitusta, joka mahdollistaa jatkossa mahdollisesti lisättävän määrän optimoinnin eri ajotilanteissa. Lisäksi tavoitteena oli kehittää katalyytin aktiivisuudelle ennustuslaskenta, jolla jatkossa voidaan myös ennakolta säätää katalyytin annostelua ja siten pitää yksikön suorituskyky tasaisempana.</p> <p>Teoriaosassa on käsitelty pohjaöljyn ominaisuuksia, käsittelyä ja siihen liittyvää kemiaa. Tämän pohjalta on esitelty katalyytin ominaisuuksien ja reaktoreiden olosuhteiden vaikutusta yksikön suorituskykyyn. Lisäksi on käsitelty katalyyttianalytiikkaa tärkeimpien ominaisuuksien kohdalla.</p> <p>Kokeellisessa osassa yritettiin määrittää katalyytin ominaisuuksien perusteella parametreja, joita tarvitaan korjaamaan katalyytin määrää reaktorissa tuotannon käyttämässä katalyytin määrän seurantatyökalussa. Lasketut parametrit olivat suuntaa antavia ja kertoivat määrän muutoksista, mutta eivät sellaisenaan ole hyödynnettävissä. Tämän pohjalta todettiin, että haluttiin saada työkalusta saatavaa tietoa laskettua automaattisemmin, koska sen käyttö on työlästä. Lisäksi kahden eri katalyytin ominaisuuksien vaikutusta tuotteiden laatuun selvitettiin PLS-regressiolla. Samalla tutkittiin myös prosessin muiden olosuhteiden vaikutusta tuotteisiin.</p> <p>Katalyytin annostelua voidaan mahdollisesti jatkossa optimoida työssä luotujen laskentojen perusteella.</p>	
Avainsanat	vetykrakkaus, LCF, katalyytti, PLS, pohjaöljy, sedimentti

Author(s) Title	Mirko Hokka LCF–catalyst activity and inventory monitoring development
Number of Pages Date	59 pages + 17 appendices 28 May 2013
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Veli-Matti Taavitsainen, Principal Lecturer Joni Kunnas, Plant Manager
<p>Neste Oil's Porvoo Refinery is concentrated on middle distillate production. Production line four's main purpose is hydrocracking vacuum residue to more valuable products. The vacuum residue is processed in LCF–reactors where high temperature, catalyst and hydrogen is present. The result of the process is that part of the sulfur, nitrogen and metals are removed from products. The catalyst is deactivated due to the adhesion of impurities like metals. Because of deactivation part of the catalyst is replaced with fresh daily.</p> <p>The aim was to determine how accurately catalyst activity and inventory is presently monitored. On the basis of that the purpose was to make the monitoring more automated and optimized. The purpose of automatic monitoring was to enable closer optimization of the catalyst addition rate. A predictive calculation for catalyst activity was developed trying to make optimizing catalyst addition easier beforehand to make the process performance result from the catalyst activity constant.</p> <p>The theory part deals with residue properties and processing. The chemistry of reactions related to processing residue is clarified on a basic level. Based on the theory, the effect of process parameters and catalyst properties on product properties is presented. Also analytics of catalyst properties is discussed where it affects the activity the most.</p> <p>The aim of the experimental part was to investigate the possibility to calculate parameters from sample results to monitor catalyst inventory in reactors more precisely. The parameters showed the same phenomenon that is also shown in robust monitoring but the numbers could not be used in calculating inventory.</p> <p>In the second part, the experimental focus was on the effect of two different catalysts on product properties. The effect was investigated by PLS–regression and the focus was on the three main product properties that indicate most on process performance and catalyst activity. Also main process condition's effect on the product was investigated.</p> <p>Catalyst addition may be possible to optimize by calculations generated in this thesis.</p>	
Keywords	hydrocracking, LCF, catalyst, PLS, residue, sediment

Sisälllys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Raskasöljyjen jalostus	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Raskasöljyjen ominaisuuksia	2
3	Raskasöljyjen käsittelyn kemia	5
3.1	Vetykrakkaus	6
3.2	Rikinpoisto ja typenpoisto	6
3.3	Metallienpoisto	7
3.4	Sedimentin muodostuminen	7
4	Pohjaöljyn prosessoinnin katalyyttiteoria	8
4.1	Yleistä	8
4.2	Katalyytin ominaisuudet	10
4.2.1	Tiheys	10
4.2.2	Huokoshalkaisija	11
4.2.3	Pinta-ala	12
4.3	Rikinpoistokatalyytit	12
4.4	Metallienpoistokatalyytit	13
4.5	Vetykrakkauskatalyytit	13
4.6	Katalyytin deaktivoituminen	13
5	Pohjaöljykrakkerin prosessiparametrien vaikutus	16
5.1	Lämpötila	16
5.2	Viipymäaika	17
5.3	Paine	18
5.4	Katalyytin annostelusuhde	19
6	LCF–reaktorit ja niiden mittaukset	20
6.1	Reaktoreiden toiminta	20
6.2	Lämpötila	21

6.3	Paine-ero	22
6.4	Tiheydet	22
6.5	Reaktorien faasien tilavuusosuudet	22
6.6	Kierrätyspumpun pyörimisnopeus	23
7	LCF-prosessin katalyytti-inventaarin hallinta	23
7.1	Suunnittelupohja katalyytin inventaarin ja aktiivisuuden hallinnalle	23
7.2	Katalyyttisiirron toiminta	24
7.3	Seuranta ja työkalut	24
7.4	Katalyytin ominaisuuksien arviointi	25
7.5	Katalyytin aktiivisuuden seurannan parantaminen	26
8	Katalyyttianalytiikka	29
8.1	Irtotiheys	29
8.2	Metallipitoisuudet	30
8.3	BET-pinta-ala	30
8.4	Huokostilavuus	31
8.5	Keskimääräinen huokoskoko	32
9	PLS-regressio	32
9.1	Yleistä	32
9.2	Mallin luonti ja testaus	32
9.3	Datanesikäsittely	33
9.4	Muuttujien valinta	34
9.5	PLS-laskennan toiminta	34
9.6	Mallin tulkinta	36
10	Tase-erojen määrittäminen	37
10.1	Tase-ero reaktorien siirtojen välillä	37
10.2	Määrittäminen katalyytin ominaisuuksien perusteella	37
11	Monimuuttuja-analyysillä katalyytin aktiivisuuteen vaikuttavat parametrit	40
11.1	Datan tarkastelu	42
11.2	ÖPT:n sedimentin mallinnus	44
11.3	ÖPT:n tiheyden mallinnus	47
11.4	ÖPT:n rikin mallinnus	50
11.5	Monimuuttuja-analyysin tulosten yhteenveto	53

12	Yhteenveto ja jatkotoimenpide ehdotukset	55
	Lähteet	57
	Liitteet	
	Liite 1. CAR-laskennan säätökaavio	
	Liite 2. Monimuuttuja-analyysin muuttujalista	
	Liite 3. Korrelaatiomatriisi	
	Liite 4. Merkittäviä korrelaatioita	
	Liite 5. Sedimenttimallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 6. Sedimenttimallin tulokset	
	Liite 7. Sedimenttiyhdysvaikutusmallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 8. Sedimenttiyhdysvaikutusmallin tulokset	
	Liite 9. Tiheysmallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 10. Tiheysmallin tulokset	
	Liite 11. Tiheisyhdysvaikutusmallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 12. Tiheisyhdysvaikutusmallin tulokset	
	Liite 13. Rikkimallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 14. Rikkimallin tulokset	
	Liite 15. Rikkiyhdysvaikutusmallin ennustus ja residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja	
	Liite 16. Rikkiyhdysvaikutusmallin tulokset	
	Liite 17. Yhdysvaikutusmallin muuttujalista	

Lyhenteet

TL4	Tuotantolinja 4
PÖY	Pohjaöljy-yksikkö
VY2	Vedyntuotantoyksikkö
LCF	Lummus Cities Fining. PÖY:n pohjaöljyn käsittelyn reaktoriosa
CCR	Conradson Carbon Residue. hiiltojäännös
AR	Raakaöljytislauksen pohja
VR	Tyhjötislauksen pohja
FCC	Fluid Catalytic Cracking = leijukatalyyttinen krakkaus
SARA	Pohjaöljyn luokitteluluokat Saturates = tyydyttynyt Aromatics = aromaatti Resins = hartsit Asfaltenes = asfalteenit
HDM	Metallienpoisto
HDS	Rikinpoisto
HCR	Vetykrakkaus
HDN	Typhenpoisto
CBD	Katalyytin bulkkitiheys

ABD	Katalyytin irtotiheys
SA	Katalyytin pinta-ala
PV	Katalyytin huokostilavuus
PD	Katalyytin keskimääräinen huokoshalkaisija
CAR	Katalyytin annostelusuhde
CWR	Katalyytin poistosuhde
C_m	Metallit katalyytissä
F	Syöttö
P	Tuotteet
M_f	Metallimäärä syötössä
M_p	Metallimäärä tuotteissa
V_1	Vakio 1
C_τ	Katalyytin viipymäaika reaktoreissa
V_r	Katalyytin tilavuus LCF–reaktoreissa
V_s	Katalyytin tilavuus korkeapainesiirtosäiliössä
n	Siirtomäärä viikossa
M_c	Metallipitoisuus
ΔC_m	Katalyytin metallimäärän muutos
DCS	Automaatiojärjestelmä (Distripated Control System)

XCV	Pikasulkuventtiili
V_2	Vakio 2
C_t	Katalyytin suhteellinen ikä
α	Katalyytin aktiivisuuden taso
γ	Irtotiheys
W	Katalyytin massa
V	Katalyytin tilavuus
XRF	Röntgenfluoresenssispektrometri menetelmä
BET	Brunauerin, Emmettin ja Tellerin kehittämä kiinteiden aineiden pinta-alaa mittaava kaasuadsorptiomenetelmä

1 Johdanto

Neste Oilin Porvoon jalostamo on keskittynyt keskitisletuotantoon. Uusimpana keskitisletuotannon lisääjänä on tuotantolinja neljä (TL4), joka tuottaa dieseliä. [12] Tuotantolinja neljä käynnistettiin vuonna 2007, ja se pitää sisällään pohjaöljy-yksikön (PÖY) ja vedyntuotantoyksikön (VY2).

Porvoon jalostamon PÖY on suunniteltu käsittelemään raakaöljyn tyhjötislauksen pohjaa krakkaamalla ja hydraamalla sitä korkeassa vedynosapaineessa. PÖY:n syöttö konvertoidaan arvokkaimmiksi väli- ja lopputuotteiksi, kuten petroli- ja dieseltuotejakeiksi. Työssä perehdytään tarkemmin pohjaöljy-yksikön LCF-reaktoriosaan, jossa pohjaöljystä poistetaan katalyyttisesti rikkiä, typpeä ja metalleja. Lisäksi reaktoreissa tapahtuu korkean lämpötilan ansiosta lämpökrakkaamista ja krakkaustuotteet hydrataan stabiileiksi öljytuotteiksi. LCF-osa koostuu reaktoriosasta, atmosfäärisestäislausosasta ja tyhjötislausosasta. Olennaisesti LCF-reaktoreiden toimintaan liittyy katalyytin päivittäinen siirto, jolla pidetään aktiivisuus tarvittavalla tasolla. [7, s. 2–10]. Reaktoreiden ja katalyyttisiirron toimintaa on tarkemmin kuvattu luvussa 7.2.

Katalyytin deaktivoituminen on ongelma raskaita öljyjä jalostettaessa. Deaktivoituminen lyhentää katalyytin toiminnallista ikää eli aktiivisuutta. Koska tämä lisää kustannuksia, on deaktivoitumisen vähentämisen saralla tehty paljon kehitystyötä, jotta aktiivisuuden laskemista saataisiin minimoitua. Eri prosessiparametreilla voidaan vaikuttaa deaktivoitumisnopeuteen. Katalyytin oikean tyyppisellä rakenteella pystytään myös vaikuttamaan paljon sen suorituskykyyn ja elinikään. [10, s. 229–230]

Työn tavoite on tehdä automaattisemmaksi tuotannossa tapahtuva päivittäinen katalyytin lisäysten optimointi ja parantaa LCF-katalyytin aktiivisuuden seurantaa. Lisäksi työssä on pyritty löytämään selkeitä tekijöitä, jotka vaikuttavat katalyytin suorituskykyyn pohjaöljyn tärkeimpien ominaisuuksien kannalta. Lisäksi työssä tarkastellaan nykyistä reaktoreissa olevan katalyytin määrän seurantaa ja yritetään kehittää sen luotettavuutta ja tarkkuutta.

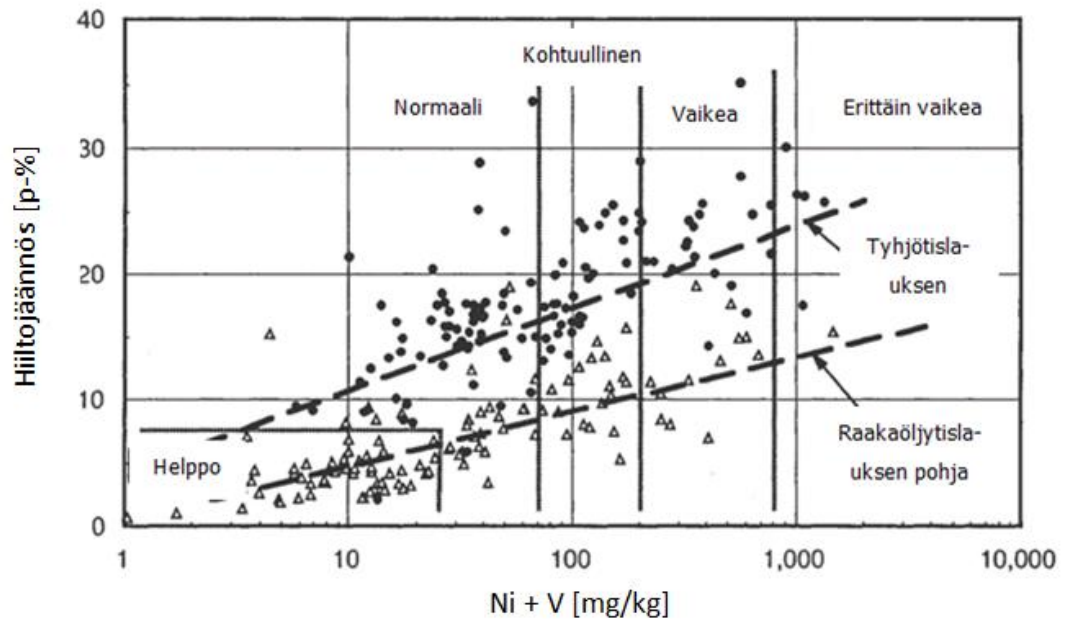
2 Raskasöljyjen jalostus

2.1 Yleistä

Tarve jalostaa entistä raskaampia ja vaikeampia syöttöjä tulee tiukentuvista polttoainemarkkinoista, joilla vaaditaan tiukempia laatuvaatimuksia ja alempia lopputuotteen rikkipitoisuuksia. Samalla raakaöljyn saatavuus on tiukentunut ja tarjolla on entistä raskaampia ja halvempia öljyjä. Näiden raskaiden öljyjen hyödyntäminen vaatii pitkälle kehittynyttä teknologiaa. Tuotteiden päästö- ja laatukriteereiden tiukentuessa on tullut tarve prosessoida pohjaöljyä keskitisleiksi. Tämä on entisestään lisännyt tarvetta tehokkaaseen raskasöljyn hyödyntämiseen omalla jalostuskapasiteetilla muualle kuljetuksen sijasta polttoöljyn tiukentuvien raskaiden tuotteiden markkinoiden vuoksi [6, s. 1].

2.2 Raskasöljyjen ominaisuuksia

Raskasöljyjä on monentyyppisiä, ja niiden ominaisuudet vaihtelevat alkuperästä riippuen. Toiset sisältävät enemmän asfalteeneja, ja samalla niissä on enemmän hiiltojäännöstä (CCR), joka osittain kertoo syntyvästä koksen määrästä lämpökrakkauksen seurauksena korkeissa lämpötiloissa. Asfalteenijae sisältää yleisesti metalleja kuten nikkeliä ja vanadiinia. Hiiltojäännös pitoisuuden perusteella voidaan arvioida syötön vaikeutta sedimentin muodostumistaipumukseen, ja metallien pitoisuudella voidaan arvioida katalyytin haavoittuvuutta deaktivoitumiselle. Kuvassa 1 on lajiteltu eri luokkiin raakaöljytislauksenpohja (AR) ja tyhjötislauksenpohja (VR) niiden sisältämän hiiltojäännöksen (CCR) ja metallipitoisuuden perusteella. [5, s. 87] Tuotantolinjan neljä syöttö on vaikeaa CCR:n ollessa tasoa 18 p-% ja nikkelin ja vanadiinin pitoisuuden ollessa noin 200 ppm tai jopa hieman enemmän [13].



Kuva 1. Pohjaöljyjen luokittelu prosessoinnin vaikeuden perusteella. [5, s. 88, muokattu]

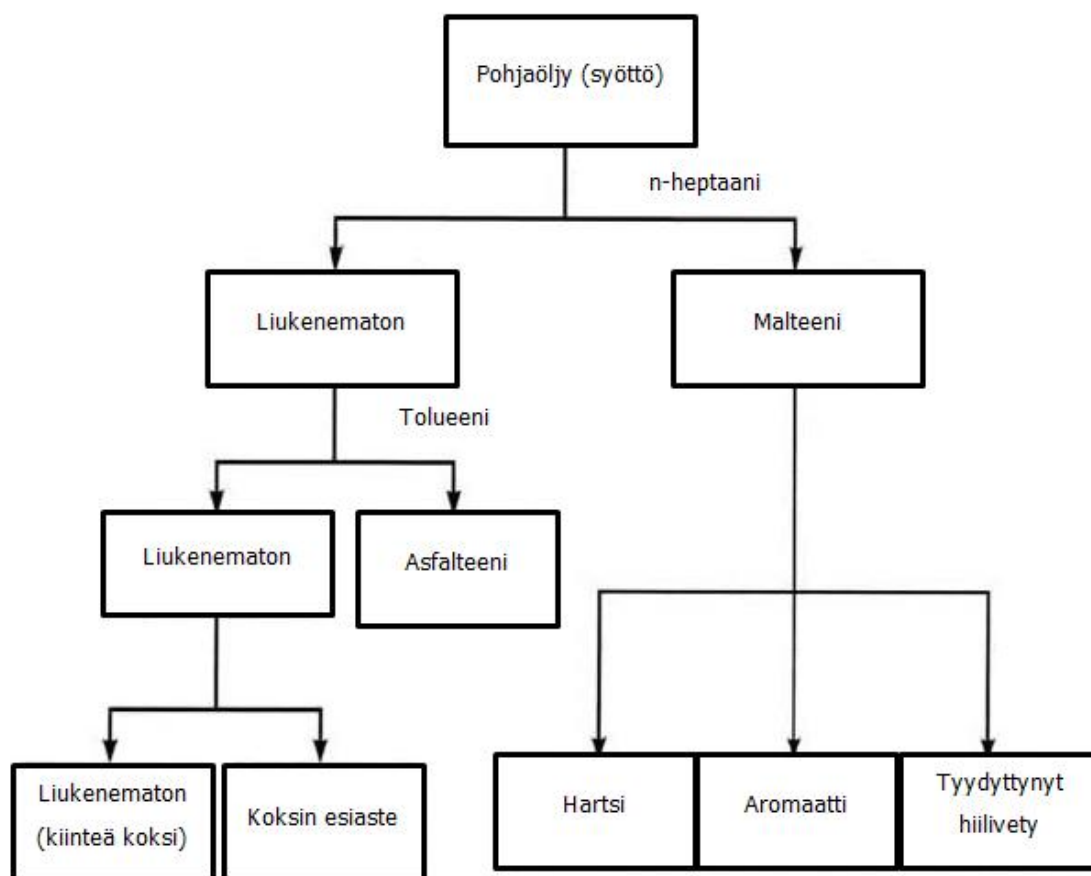
Taulukossa 1 on edellä esitettyihin luokkiin kuuluville syötöille jaoteltu niille soveltuvia prosesseja [5, s. 88]. Pohjaöljy-yksikön LCF-prosessi kuuluu kuplitettu leijukerosreaktoriluokkaan [7, s. 5].

Taulukko 1. Prosessien soveltuvuudet eri syöttölaaduille. [5, s. 88, muokattu]

Luokitus	Ominaisuudet			Kuuluu luokkaan		Tyypillisesti käytettävä prosessi				
	Ni+V	CCR	Rikki	AR	VR	FCC	Kiintopeti	Kuplitettu-leijukeros	Slurry	Coker SDA
Helppo	<25	<7	<0.5	25	0	O				
Normaali	<70	–	–	48	49		O			
Kohtalainen	70–200	–	–	16	25		O	O	O	O
Vaikea	200–800	–	–	10	21			O	O	O
Erittäinvaikea	>800	–	–	1	5				O	O
	mg/kg	p-%	p-%	%	%					

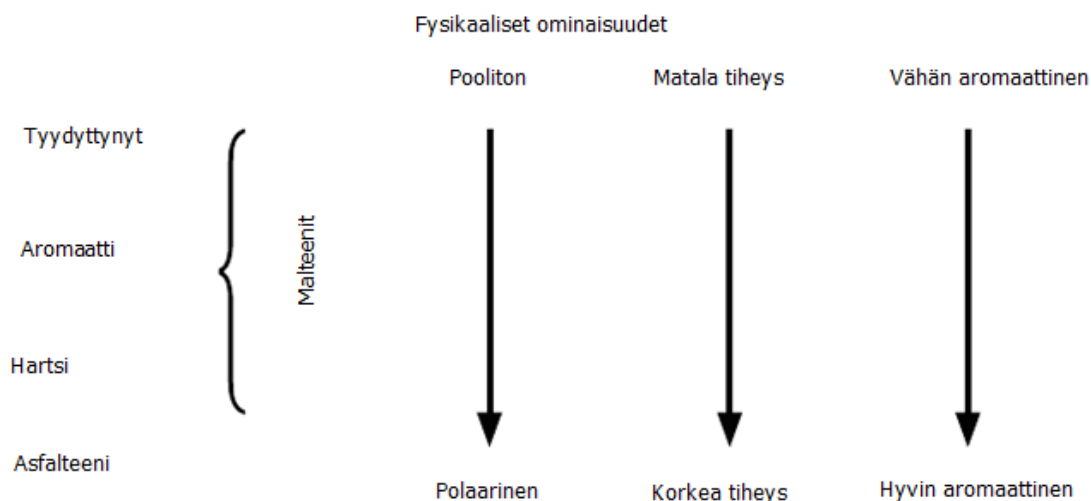
Heptaaniin liukenevaa öljyseosta kutsutaan malteeniksi. Malteenin molekyylipaino on pienempi kuin asfalteenin. Heptaaniin liukenematonta öljyseosta, joka kuitenkin liukenee tolueniin, kutsutaan asfalteeniksi. [5, s. 87–88]. Jaottelua kuvaa karkeasti kuva 2, jossa raskasöljy on jaettu malteeneiksi ja asfalteeneiksi. Kuvassa on lisäksi kuvattu tolueniinkin täysin liukenematon osa, jota pidetään jo saostuneena asfalteenina eli

koksin esiasteena, josta osa voi olla jo kiinteää koksia, joka ei käytännössä liukene enää. [19, s. 236]



Kuva 2. Pohjaöljyjakeen erottelu eri hiilivetyjakeisiin [19, s. 30, muokattu]

Asfalteenit aiheuttavat paljon ongelmia raskasöljyjen jalostusprosessissa, koska ovat päätekijänä likaantumisessa. Asfalteenit ovat lisäksi polaarisia yhdisteitä. Kuvassa 3 on malteenien ja asfalteenien välisiä fysikaalisia eroja on kuvattu polaarisuuden, tiheyden ja aromaattisuuden suhteen. Asfalteenimolekyylit pyrkivät kerääntymään keskenään ryhmittymiksi niiden polaarisuuden vuoksi. Malteenit ympäröivät asfalteenia ja pitävät ne liuenneena liuokseen. Ympäröivän kerroksen pienentyessä ei liuos enää pysy homogeenisena vaan asfalteenimolekyylit saostuvat ja muodostavat sedimentin esiastetta. [20, s. 3–31]



Kuva 3. SARA-öljyjakeiden tyypillisiä fysikaalisia ominaisuuksia. [20, s. 3, muokattu]

3 Raskasöljyjen käsittelyn kemia

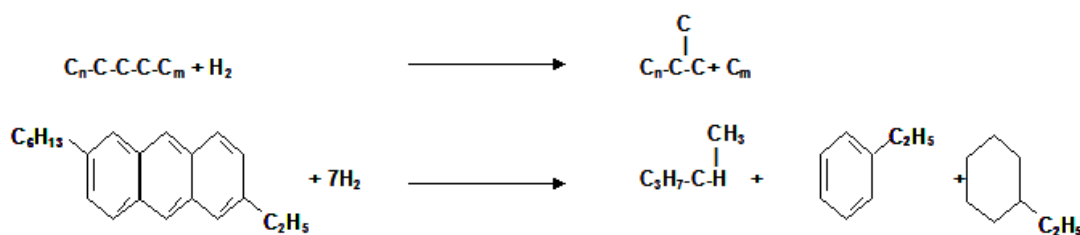
Yleisesti raskasöljyt sisältävät suuren molekyyliekoon omaavia yhdisteitä kuten asfalteenia, polyaromaatteja ja raskasmetalleja sisältäviä organometalliyhdisteitä. Asfalteenit vaikuttavat merkittävästi prosessin ja katalyytin suorituskykyyn pääasiallisesti asfalteenien kondensaation ja polymeroitumisen kautta erityisesti korkealla konversiotasolla. Katalyytin tarkoitus on vedyttää (H^\bullet) vapaat radikaalit (R^\bullet) (kaava 1) ja estää tuotteiden (R') polymeroituminen (kaava 2) tai kondensatio (kaava 3), jotka lopulta päätyvät kooksin esiasteeksi tai hiileksi ja mahdollisesti tarttuvat katalyyttiin. Vapaiden radikaalien syntymistä on esitetty kaavassa 4, ja niiden reaktiokemialla kuvattu alla esimerkki reaktioyhtälöillä [6, s. 1–7]:



Hiilen kertyminen huonontaa katalyytin aktiivisuutta pysyvästi. Yleisesti raskasöljyä jalostettaessa kemialliset reaktiot voidaan luokitella kolmeen luokkaan, jotka on listattu seuraavissa luvuissa 3.1–3.3. [6, s. 1–4]

3.1 Vetykrakkaus

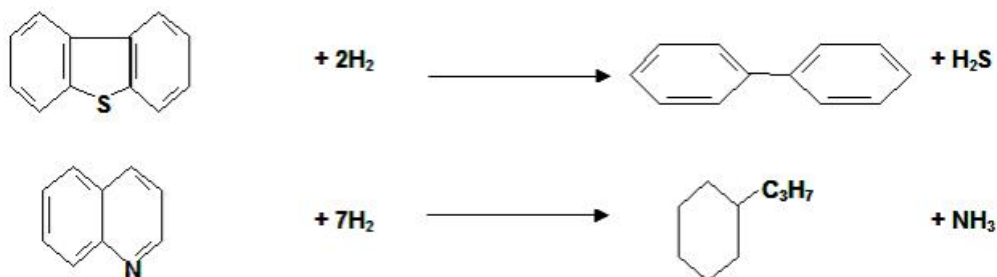
Korkeammissa lämpötiloissa lämpökrakkausreaktiot tuottavat vapaita radikaaleja, jotka syntyvät hiilli-hiilidosten katketessa. Nämä tuotteet saadaan vedyttymään katalyytin edesauttaessa vedyn siirtoa. Tällä tavalla saadaan syntymään stabiileja tuotteita ja hillitään sedimentin muodostusta, joka kuvattu luvussa 3.4. Hyvään vedytykseen tarvitaan korkea vedyn osapaine ja katalyytin aktiivisuus. Yleisimpiä vetykrakkausreaktioita on esitetty kuvassa 4. [6, s. 7]



Kuva 4. Parafiinin ja aromaatin krakkaus ja vedytys. [6, s. 5]

3.2 Rikinhoisto ja typenpoisto

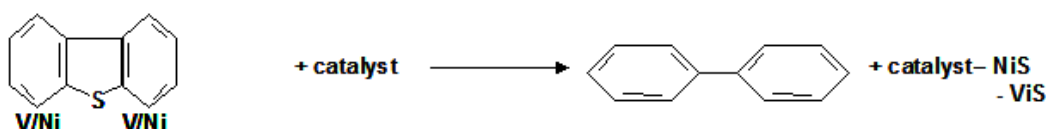
Yleisesti typenpoisto on vaikeampaa kuin rikinhoisto. Toiset typpiyhdisteet krakkausreaktioiden yhteydessä vain siirtyvät krakkaustuotteisiin todennäköisemmin kuin vedyttyivät ammoniakiksi. Alla on kuvassa 5 esitetty tyypilliset rikin- ja typenpoistoreaktiot, joissa syntyy rikkivetyä ja ammoniakkia. [6, s. 5]



Kuva 5. Rikin ja typenpoiston tyypilliset reaktiot. [6, s. 5]

3.3 Metallienpoisto

Metallit kuten vanadiini ja nikkeli poistuvat öljy-yhdisteistä sulfideina ja kiinnittyvät katalyytin pintaan ja tukkivat katalyytin huokosia. Tyypillisesti reaktiota voidaan kuvata kuten kuvassa 6. [6, s. 5–6]



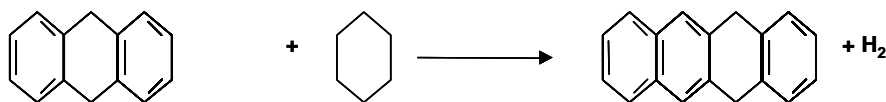
Kuva 6. Metallien poiston tyypillinen reaktio. [6, s. 5]

3.4 Sedimentin muodostuminen

Sedimenttiä muodostuu sivureaktiona raskasöljyä jalostettaessa. Määrään vaikuttavat reaktoreiden olosuhteet, kuten myös reaktoreiden jälkeinen tuotteiden käsittely. Alla on listattuna kuusi sedimentin muodostumiseen vaikuttavaa päätekijää [6, s. 6–7]:

- raskasöljyn konversio (korkeammassa lämpötilassa enemmän sedimentin muodostusta)
- vedyn osapaine reaktoreissa (merkittävästi alempi lisää sedimentin muodostusta)
- raskasöljysyötön laatu (hiiltojäännöksen kasvu syötössä lisää sedimentin muodostusta)
- aromaattiset lisäsyötöt, joiden on todettu vähentävän sedimentin muodostusta
- katalyytin tyyppi (oikea katalyytti tiettyihin olosuhteisiin, luvussa 4 on tarkennettu)
- tuoreen katalyytin lisäyksessä pidempi tauko, joka vaikuttaa merkittävästi hiilen ja metallien kertymiseen katalyyttiin.

Sedimentin muodostumisnopeuteen vaikuttaa raskasöljyseoksen lämpötila, joka kiihdyttää vapaiden radikaalien syntymistä ja lopulta niiden yhdistymisreaktioiden kautta sedimentin esiasteen muodostumista. Yleinen radikaalien polymeroituminen on kuvattu kuvassa 7, jossa tapahtuu myös tuotteen kondensaatio. [6, s. 7]



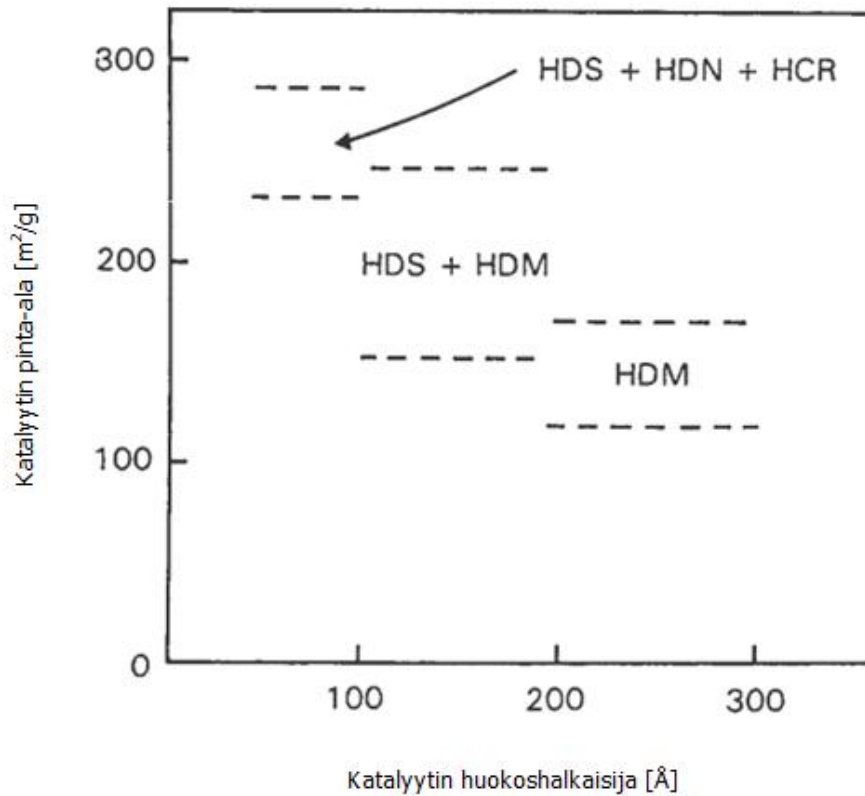
Kuva 7. Sedimentin esiasteen muodostuminen. [6, s. 5]

4 Pohjaöljyn prosessoinnin katalyyttiteoria

4.1 Yleistä

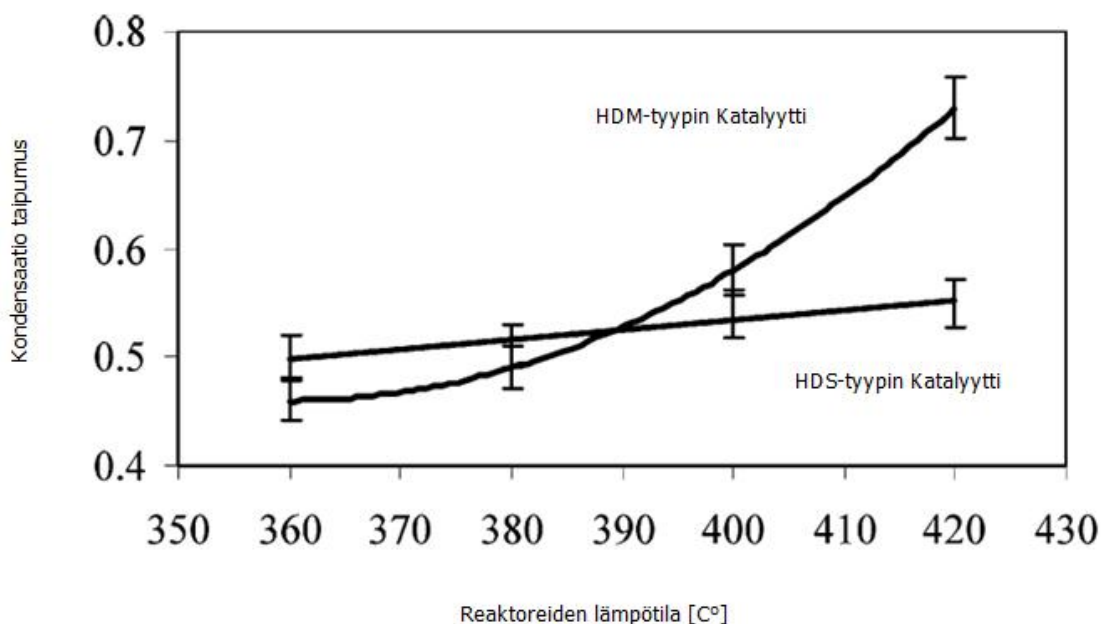
Pohjaöljyjen jalostajat käyttävät tuhansia dollareita päivässä katalyyttikuluihin, joilla pidetään jatkuvatoimisen katalyytinsiirtoprosessin suorituskyky halutulla tasolla ja pysyttään operoimaan korkeammilla pohjaöljyn konversiotasoilla pidempään kuin kiinteäpitisillä yksiköillä. [21, s. 1] Per Zeuten kertoo esityksessään karkeasti, että vetykäsittelykatalyytti koostuu aktiivisesta vedynsiirtopaikasta, joka on dispergoitu ja sidottu kantoaineeseen. Yleisesti kantajana käytetään alumiinioksidia ja aktiivisena aineena käytetään metalleja alkuaineryhmistä 6, 9 ja 10. [2, s. 4] Esimerkkejä pohjaöljyn vetykrakkauksessa katalyyteissä käytetyistä metalleista ovat koboltti, nikkeli, molybdeeni ja wolframi. Käytetyt metallit vaihtelevat katalyytin valmistajan mukaan. Katalyytin suorituskykyyn vaikuttaa erinäinen määrä parametreja, aktiivisten kohtien saavutettavuus ja aktiivisten metallien jakautuminen katalyytin pinnalle. [3, s. 4]

Katalyyttien jaottelu suorituskyvyn mukaan metallienpoistoon (HDM), rikinpoistoon (HDS), typenpoistoon (HDN) ja vetykrakkaamiseen (HCR) on kuvattu kuvassa 8 pinta-alan ja huokoshalkaisijan suhteen.



Kuva 8. Katalyytin suorituskyky jaoteltu pinta-alan ja huokoshalkaisijan suhteen. [5, s. 90, muokattu]

Vedytysaktiivisuuden nostaminen yleensä lisää malteenien krakkautumista suhteessa suurten asfalteenimolekyylien krakkautumiseen. Tämä johtaa ympäröivän nesteen liuotusvaikutuksen laskemiseen ja asfalteenien erottumiseen koksien esiasteeksi. [5, s. 90] Toisaalta on myös havaittu, että korkeammissa lämpötiloissa toimiessaan metallienpoisto lisää asfalteenien kondensaatiota, joka myös johtaa koksien esiasteiden muodostumiseen. Matalammissa lämpötiloissa taas ilmiö voi olla alhaisempi kuin rikinpoistokatalyytillä. Kuvassa 9 on selvennetty tätä ilmiötä rikinpoisto- ja metallienpoistokatalyytin välillä suhteellisella erolla. [11, s. 1148–1149]



Kuva 9. Asfalteenien suhteellinen kondensaatio reaktiolämpötilan funktiona kahdella eri katalyyttityypillä. [11, s. 1149, muokattu]

4.2 Katalyytin ominaisuudet

4.2.1 Tiheys

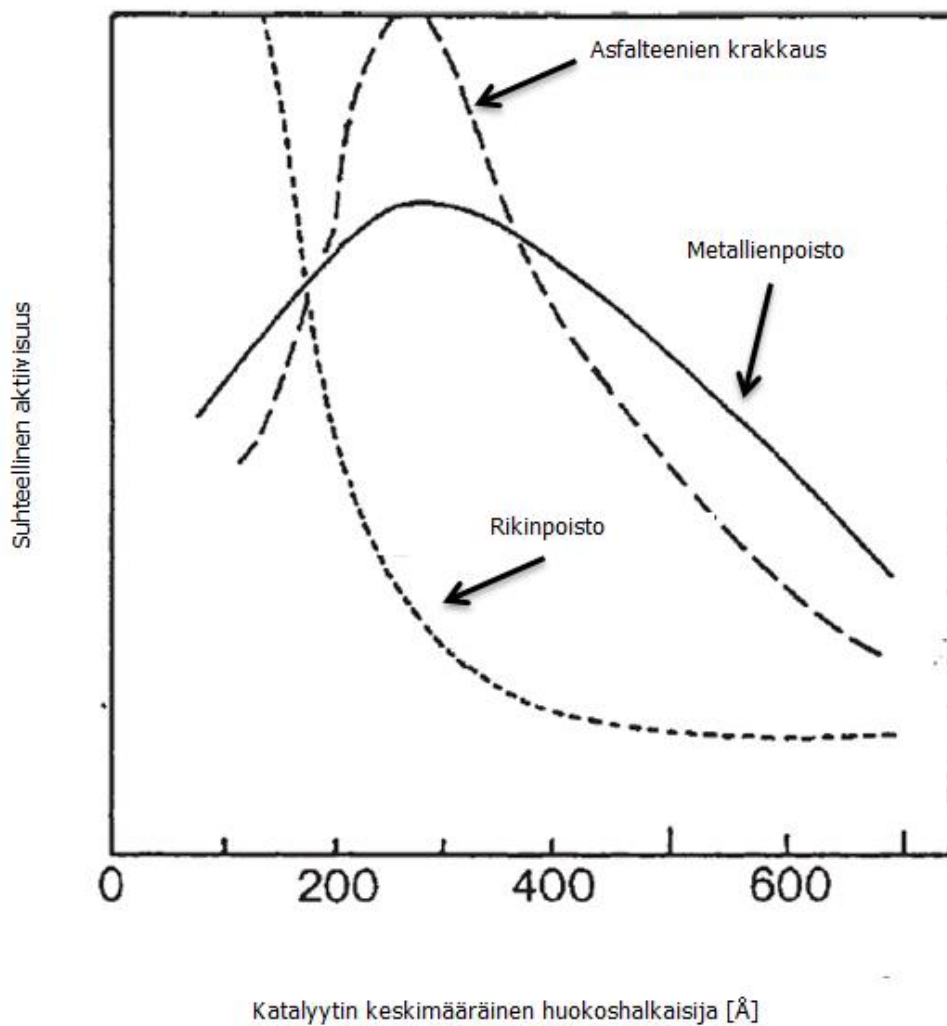
Katalyytin tiheydelle on eri määrittystapoja. Katalyytin kiintotiheys on puristetun katalyytin tiheys, tyypillisesti liikutaan alueella $1600\text{--}1800\text{ kg/m}^3$. Bulkki-/irtotiheys (CBD/ABD) tarkoittaa katalyyttipartikkelien ja niiden välisten tyhjän tilan kokonaistiheyttä. Katalyytin lastaustiheys poikkeaa tästä lastausmenetelmästä riippuen. Karkeasti lastaustiheys on $\sim 95\%$ irtotiheydestä. [17, s. 19]

Tyypillisesti LCF-prosessin käytetyn katalyytin tiheys on kaksinkertainen tuoreeseen verrattuna. Tämä johtuu katalyytin keräämistä metalleista ja sen koksautumisesta eli hiilen kertymisestä katalyytin huokosiin ja pinnalle [3, s. 9-10].

4.2.2 Huokoshalkaisija

Katalyytissä huokoshalkaisija ja halkaisijan kokojakauma ovat merkittäviä parametreja katalyytin käyttäytymisen ja fysikaalisten ominaisuuksien säätelyssä [3, s. 4]. Huokoshalkaisijalla on suuri merkitys aktiivisuuteen ja lisäksi selektiivisyyteen [5, s. 90].

Katalyyttiset suhteelliset aktiivisuudet riippuvat keskimääräisestä huokoshalkaisijasta, jota kuvassa 10 esitetään. [5, s. 90]



Kuva 10. Katalyytin suhteellinen aktiivisuus riippuu keskimääräisen huokoshalkaisijan koosta. [5, s. 91, muokattu]

Pienten huokosten aukot tukkeutuvat, jolloin aktiivisuus laskee ja ilmiö näkyy keskimääräisen huokoshalkaisijan kasvuna käytetyssä katalyytissä. Huokosten taipumusta

tukkeutua estää reagoivan materiaalin pääsyn huokosiin, varsinkin käsiteltäessä ras-
kaampia hiilivetyjä, jolloin molekyylikoot ovat isompia. Tämä aiheuttaa aktiivisuuden
laskemista ja tarpeetonta katalyytin aktiivisuuden laskua. [5, s. 91]

Isolla huokoshalkaisijalla $\geq 200 \text{ \AA}$ saavutetaan helpommin isojen molekyylien konver-
tointi. Asfalteenimolekyylit ovat isoja ja monesti sisältävät myös typpeä. Nikkeliä ja
vanadiinia sisältävät yhdisteet ovat yleensä myös suurikokoisia. Isolla huokoshalkaisijal-
la varustetun katalyytin pitäisi vähentää sedimentin muodostusta, koska asfalteenimo-
lekyyliit pääsevät huokosten sisällä oleviin aktiivisiin kohtiin ja vedytys voi tapahtua hel-
pommin. [4, s. 12–13] Jotta saavutettaisiin kaikkien isojen asfalteenimolekyylien kon-
vertointi, alkaa haittapuolena katalyyttipartikkelin mekaaninen kestävyys kärsiä ja to-
dellisuudessa katalyytistä tulee käyttökelvoton teolliseen käyttöön. [5, s. 91] Huo-
koshalkaisijan kasvaessa katalyytin pinta-ala pienenee ja aktiivisuus pienenee. [3, s. 4;
5, s. 91]

4.2.3 Pinta-ala

Katalyytin kokonaisaktiivisuutta säätelee katalyytin pinta-ala, kun molekyylien leviämi-
nen on vapaata. Huokoiselle materiaalille pinta-ala määräytyy pääosin huokoisten
muodostamasta pinta-alasta (SA), ja se voidaan arvioida alla olevalla yhtälöllä 1. [5, s.
90]

$$SA = 4000 \times \frac{PV}{PD}, \quad (1)$$

yhtälöstä huomataan, että pinta-alaa voidaan kasvattaa huokostilavuutta (PV) kasvat-
tamalla ja keskimääräistä huokoshalkaisijaa (PD) pienentämällä. Jälkimmäinen ei aino-
astaan kontrolloi aktiivisuutta vaan myös vaikuttaa katalyytin selektiivisyyteen. [5, s.
90]

4.3 Rikipoistokatalyytit

Rikipoisto tapahtuu helpommin $<150 \text{ \AA}$ kokoisissa huokoshalkaisijoissa, koska rikkiä
sisältävät molekyylit ovat pieniä, jolloin esimerkiksi typpimolekyylit eivät pääse kilpai-
lemaan aktiivisista paikoista [5, s. 90]. Rikipoistokatalyytti tyypillisesti on nikkeli-

molybdeenin alumiinioksidikantajalla. Tärkeämpänä ominaisuutena katalyytillä rikinpoiston kannalta on katalyytin aktiivinen pinta-ala kuin huokoshalkaisija. [18, s. 12–22]

4.4 Metallienpoistokatalyytit

Suuremmissa 1000–3000 Å huokoshalkaisijoissa tapahtuu metallienpoisto tehokkaasti. Vanadiinin kertyminen katalyyttiin alentaa rikinpoiston tehokkuutta, mutta ei vaikuta metallien poistoon merkittävästi [18, s. 21–22]

4.5 Vetykrakkauskatalyytit

Katalyytin tarkoitus krakkauksessa on pääasiallisesti vapaiden radikaalien tehokas hydraaminen, jotta vältetään niiden polymeroituminen ja kondensaatio krakkauksen tapahtuessa [6, s. 4]. Luvussa 3 on tarkemmin kuvattu vapaiden radikaalien vedytystä.

4.6 Katalyytin deaktivoituminen

Deaktivoitumisen nopeus voidaan karkeasti jakaa kolmeen luokkaan: ensimmäinen on käsiteltävän pohjaöljyn fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet, toisena voidaan pitää katalyytin ominaisuuksia, kolmantena tulevat prosessin olosuhteet kuten lämpötila, viipymäaika ja vedynosapaine. [3, s. 8]

Pääasiallisesti deaktivoitumista katalyytille aiheuttaa metallit käsiteltävässä öljyssä ja katalyytin koksautuminen. Metallit kerrostuvat katalyytin pinnalle metallisulfideina, mikä on myös haluttu tapahtuma eli metallien poisto (HDM). [3, s. 8].

Deaktivoitumiseen vaikuttaa käytettävän katalyytin huokosten kokojakauma joka vaikuttaa hiilen kertymiseen ja erityisesti metallien jakaantumisprofiiliin. Taulukossa 2 on neljän erityyppisen katalyytin huokosten kokojakauma, jonka merkitystä selvennetään deaktivoitumiseen. [10, s. 233]

Taulukko 2. Huokoskokojakaumat neljällä erityyppisellä katalyytillä. [10, s. 233, muokattu]

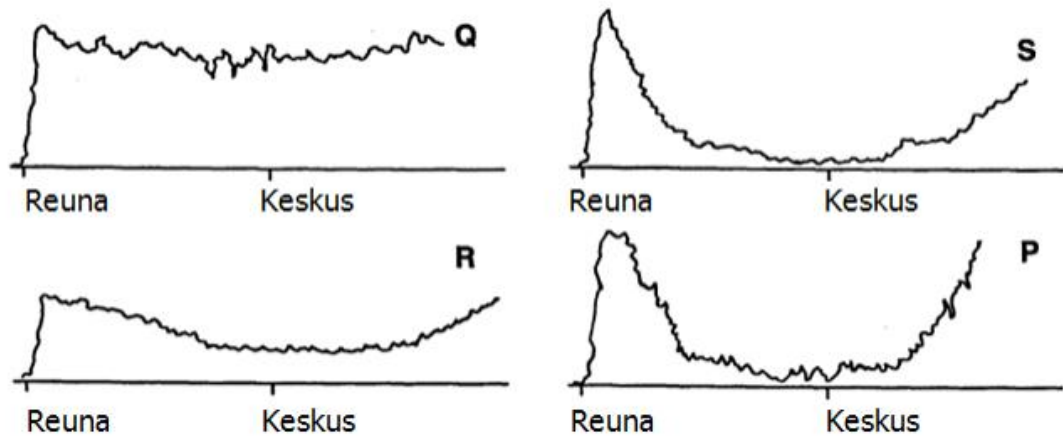
Katalyytti	Huokos- tilavuus [ml/g]	Koko jakauma					
		Mesohuokokset			Makrohuokokset		
		30-100Å	100-250Å	250-500Å	500-1000Å	1000-3000Å	>3000Å
P	0.53	38	60.5	1.5	0	0	0
Q	0.60	4	11	27	15	43	0
R	0.73	7	34	19	6	16	18
S	0.75	55	8	8	6	21	2

Samoilla katalyyteillä käytetyn katalyytin ominaisuuksista taulukossa 3 huomaa, kuinka merkityksellinen jakauma on. Q-katalyytillä on eniten pinta-alaa ja huokostilavuutta jäljellä, vaikka metalleja on selkeästi kertynyt eniten. Erityinen huomio kannattaa kiinnittää P- ja Q-katalyytin samaan hiilen kertymistaipumukseen aivan eri huokoskokojakaumasta huolimatta. Lisäksi R- ja S-katalyyttien jakauma on eri, mutta hiilen ja metallien konsentraatiot ovat likimain samoja. P-katalyytillä havaittiin suuri vedytysaktiivisuus joka osittain selittää pienen koksenmuodostumistaipumuksen. [10, s. 233–236]

Taulukko 3. Hiilen ja vanadiinin pitoisuudet käytetyssä katalyytissä ja niiden vaikutusta katalyytin aktiiviseen pinta-alaan ja huokostilavuuteen. [10, s. 234, muokattu]

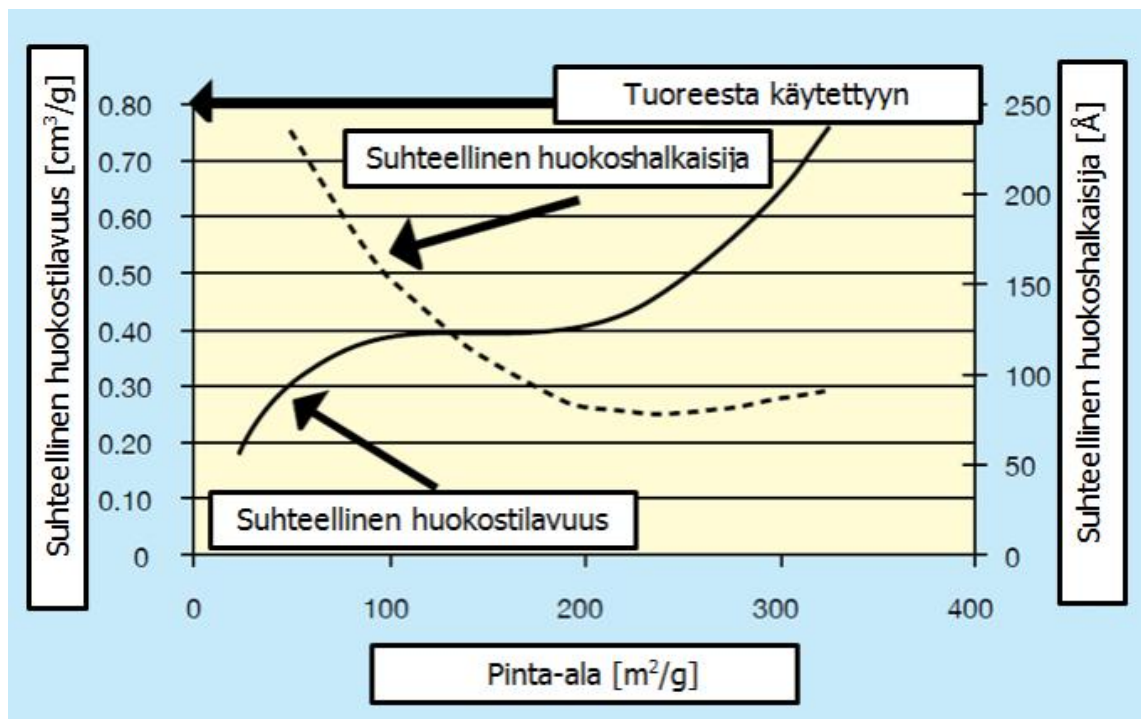
Katalyytti	Hiili [p-%]	Vanadiini [p-%]	Pinta-alan vähennys [%]	Huokostilavuuden vähennys [%]
P	15.8	6.8	39.7	55.0
Q	15.5	11.0	20.5	36.5
R	19.7	9.6	44.5	67
S	21.2	8.7	50.0	80.0

Huokosten kokojakauma vaikuttaa merkittävästi metallien jakaantumiseen katalyytti-partikkelin sisällä, kuvassa 11 on kuvattu metallin jakaumaa eri katalyyttityypin mukaan. Kuvassa P-katalyytin pintaan on konsentroitunut metalli, joka johtaa sen huokosten aukkojen tukkeutumiseen, alentaen pinta-alaa verrattuna Q-katalyyttiin, jonka partikkeliin on kertynyt enemmän metalleja, kumminkin pinta-alan pysyessä parempana kuin P-katalyytillä.



Kuva 11. Metallien jakautuminen katalyyttipartikkeleihin. [10, s. 235, muokattu]

Deaktivoitumista tarkasteltaessa katalyytin huokosten jakauman kannalta nähdään, että pienet huokokset ($<150 \text{ \AA}$) tukkeutuvat ensimmäisessä deaktivoitumisvaiheessa enimmäkseen hiilestä, isojen huokosten on taas huomattu tukkeutuvan paljon hitaammalla tahdilla. Kuvassa 12 on kuvattu ilmiötä katalyytin pinta-alan suhteen. [21, s. 2]



Kuva 12. Suhteellinen huokostilavuus ja -halkaisija pinta-alan suhteen. [21, s. 2, muokattu]

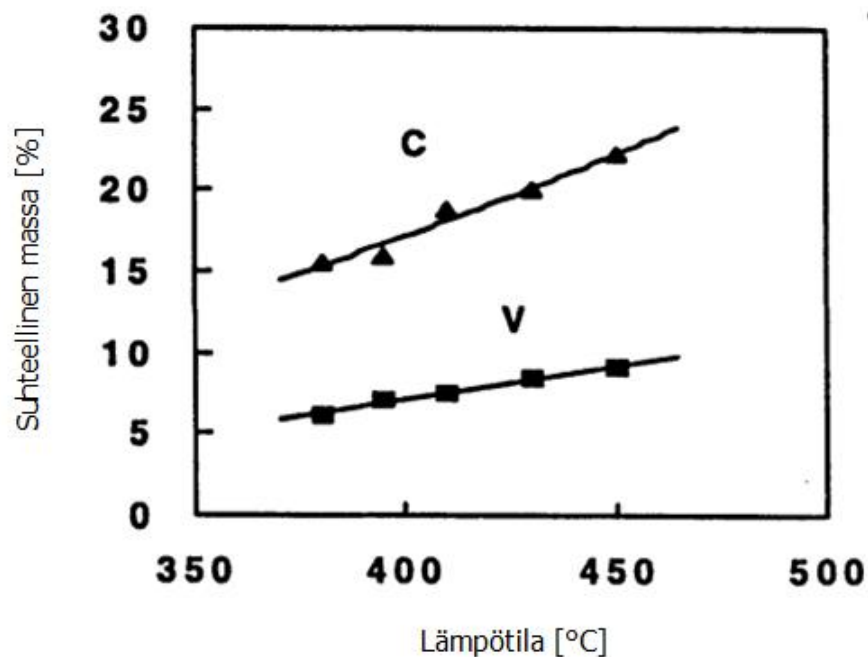
Metallit reagoivat rikkivedyn kanssa muodostaen metallisulfideita katalyytin pinnalle ja huokosiin. Tämä aiheuttaa katalyytin huokosten tukkeutumisen tai toiminnan rajoittu-

misen. [22, s. 93–98] Arseeni tuhoaa kaikki aktiiviset paikat. Katalyytti sietää natriumia ja kaliumia 500 ppm pitoisuuteen saakka, jonka jälkeen rikinpoisto- ja typenpoistoaktiivisuus alkaa laskea. [1, s. 19] Isojen molekyylien pääsyä aktiiviselle pinnalle estää huokosien suuaukon tukkeutuminen koksautumisen ja metallien muodostamien sulfidien vuoksi. [3, s. 4] Tämä on erityisesti havaittavissa katalyyteillä, joilla on pieni huokosen halkaisija [18, s. 21].

5 Pohjaöljykrakkerin prosessiparametrien vaikutus

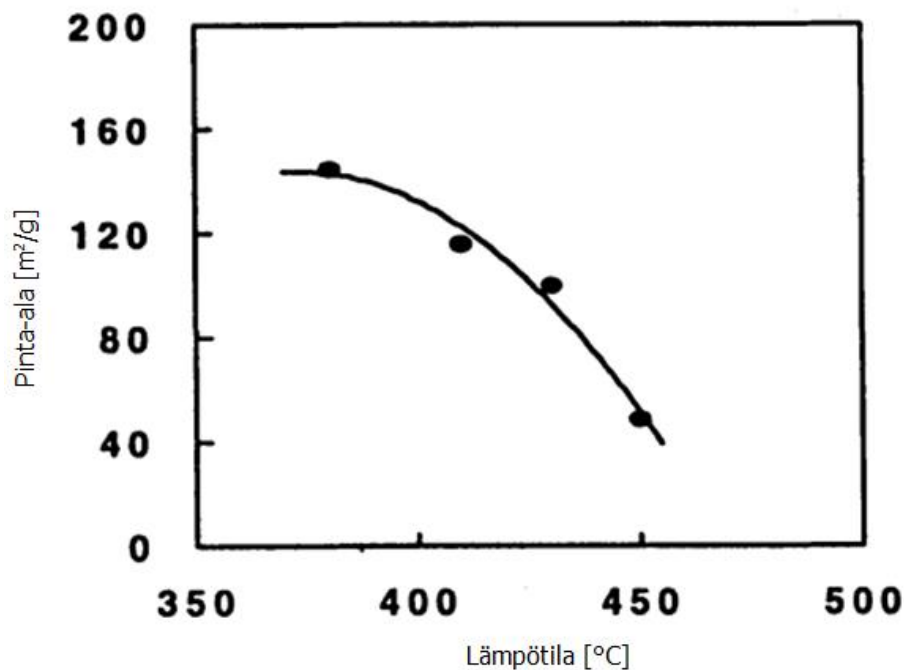
5.1 Lämpötila

Lämpötilan noston on havaittu lisäävän hiilen ja vanadiinin kertymistä. Tätä ilmiötä selventää kuva 13, jossa on kuvattu hiilen (C) ja vanadiinin (V) kertymisen lisäystä lämpötilan funktiona.



Kuva 13. Hiilen ja vanadiinin kerrostumisen lisäys. [10, s. 232, muokattu]

Korkeammissa lämmöissä vanadiinin kerrostuminen keskittyy katalyytin pintakerrokseen, joka aiheuttaa helposti katalyytin huokosen aukon tukkeutumisen ja nopeamman ja merkittävämmän vaikutuksen aktiiviseen pinta-alaan ja huokostilavuuteen. Kuva 14 kuvaa tätä ilmiötä. [10, s. 231] Nyrkkisääntö lämpötilan vaikutuksesta konversioon LCF-reaktoreissa on se, että asteen nosto keskilämpötilaan reaktorissa vastaa pohjaöljyn konversiossa prosentin kasvua. Lämpötilan nosto lisää myös sedimentin muodostusta, metallien ja rikinpoistoa. [17, s. 141]



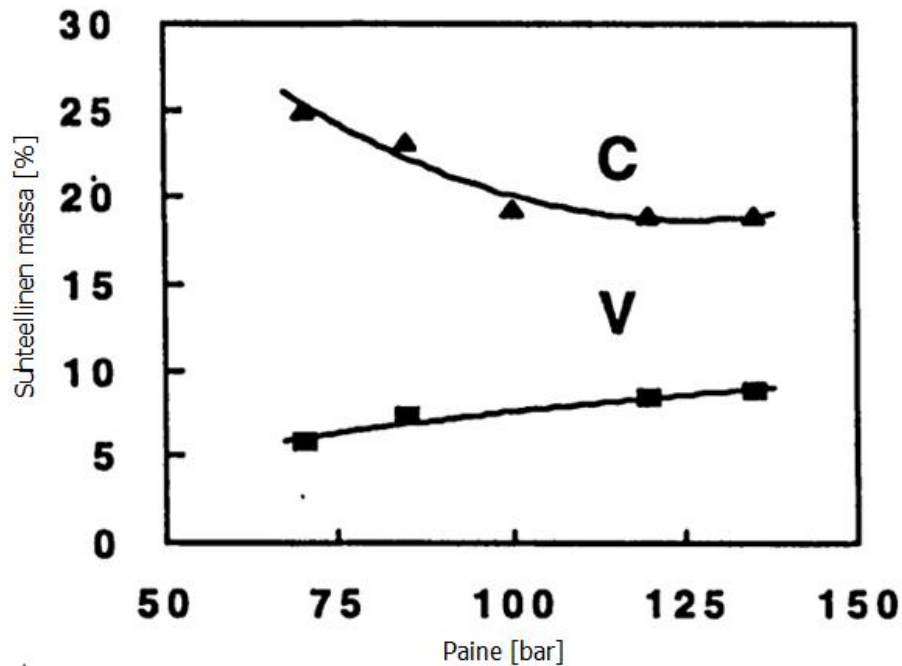
Kuva 14. Pinta-alan nopeampi laskeminen korkeammissa lämpötiloissa. [10, s. 232]

5.2 Viipymäaika

Viipymäajan kasvaessa metallien poisto kasvaa lineaarisesti [18, s. 23]. Sen kasvattaminen lisää myös pohjaöljyn konversiota [6, s. 11]. Viipymäaikaan voidaan vaikuttaa nesteen ja kaasun syöttömäärällä, lisäksi reaktoreiden sisältämä katalyyttimäärä vaikuttaa siihen.

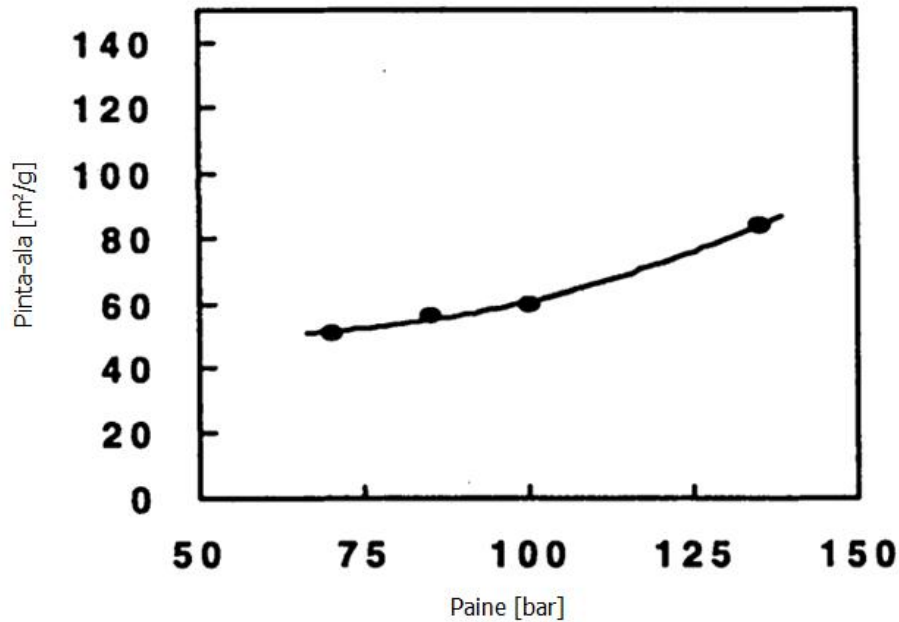
5.3 Paine

Paineen noston vaikutusta on selvennetty kuvassa 15, mutta se lisää tasaisesti metallien poistoa ja toisaalta samalla se vähentää hiilen muodostumista. On havaittu, että korkeammissa eli yli 100 bar paineissa paineen noston vaikutus on jo olematon hiilen kertymisen vähentymiseen. [10, s. 231]



Kuva 15. Hiilen ja vanadiinin kertyminen on esitetty paineen funktiona. [10, s. 232, muokattu]

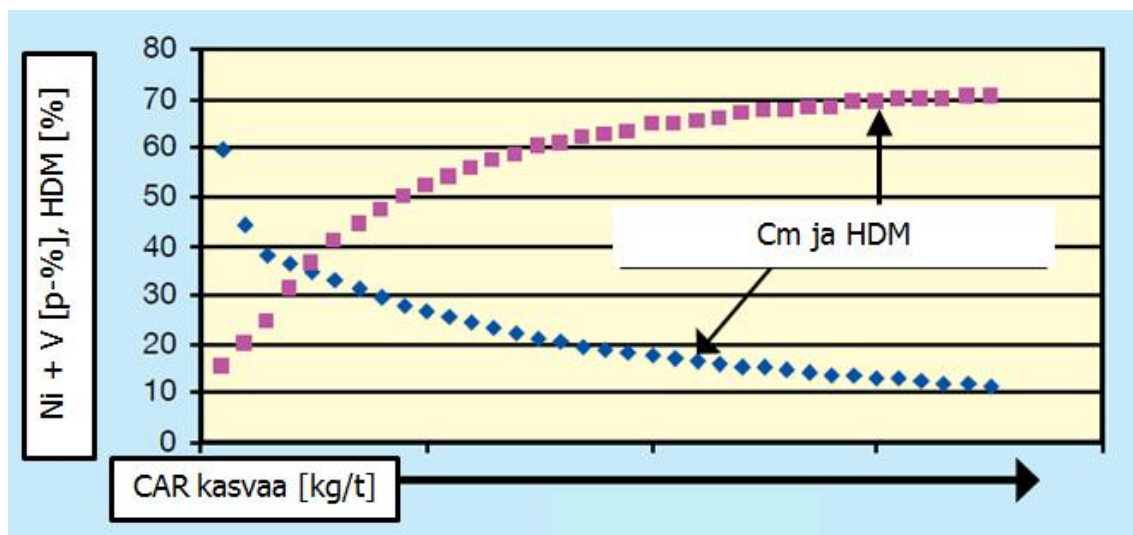
Kuvassa 16 katalyytin pinta-ala kasvaa paineen noustessa, mistä voi kuvan 15 kanssa päätellä, että deaktivoitumiseen vaikuttaa enemmän koksen kertyminen katalyytin pinnalle kuin metallien kertymisen deaktivoiva vaikutus. [10, s. 231]



Kuva 16. Paineen vaikutusta on esitetty katalyytin pinta-alaan. [10, s. 232, muokattu]

5.4 Katalyytin annostelusuhte

Jatkuvatoimisessa katalyytinannosteluprosessissa, jota on kuvattu tarkemmin luvussa 7, tuotetta katalyyttiä annostellaan suhteessa öljysyöttöön (CAR). Päivittäinen katalyytin vaihtomäärä on yhden prosentin luokkaa koko inventaariosta. Suhteen lisääminen nostaa konversiota, mutta vain vähän, koska suurin osa krakkausreaktioista on termisiä. Se pienentää sedimentin muodostusta ja parantaa metallien- ja rikinpoistoa. [17, s. 20, 141] Suhteen optimoimisella voidaan saavuttaa suuriakin säästöjä. Tärkein parametri optimoitaessa annostelusuhdetta on laskea katalyytin ominaisuudet katalyytin annostelusuhteen, prosessin syöttötason ja ominaisuuksien funktiona. Katalyytin annostelusuhteen nostaminen vähentää metallikonsentraatiota katalyytissä (C_m), ja sen arvioitua vaikutusta metallienpoistoon (HDM) on kuvassa 17 selkeytetty. [21, s. 1–4]. Suunniteltu taso katalyytin annostelusuhteelle oli $\sim 0,9$ kg katalyyttiä tonnia öljysyöttöä kohti [17, s. 20].

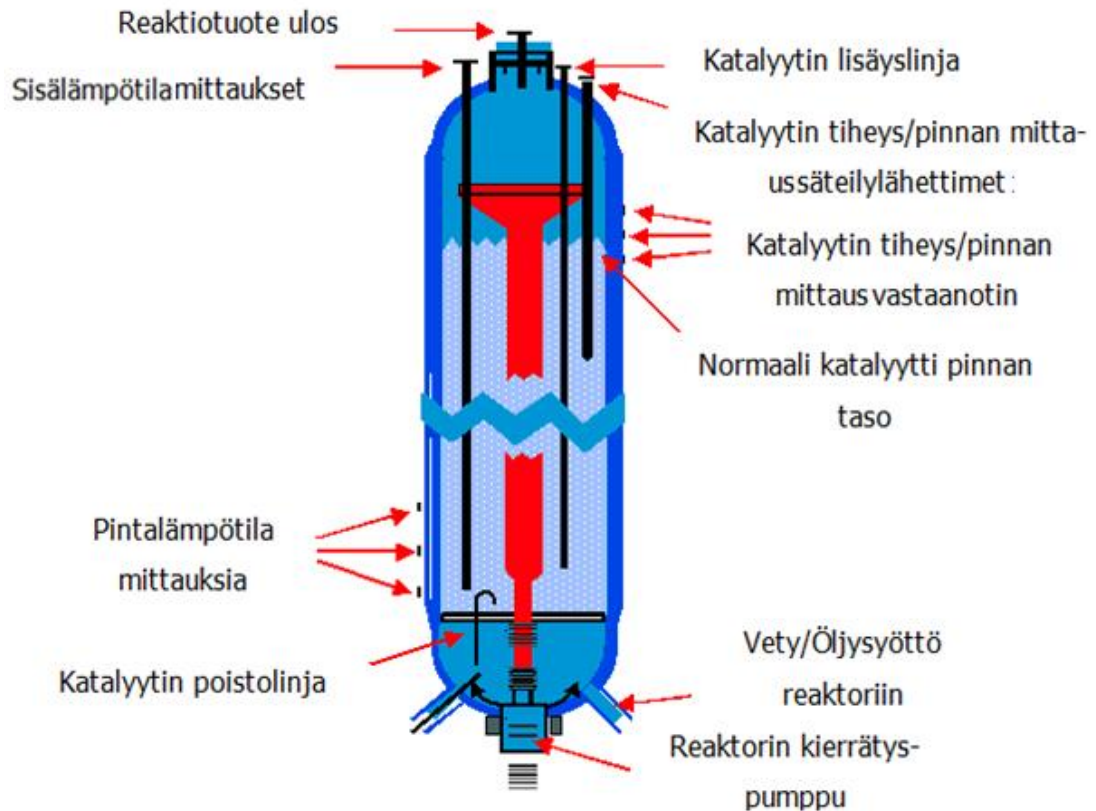


Kuva 17. Katalyytin metallikonsentraatio ja metallienpoistoaste on esitetty katalyytin annostelusuhteen funktiona. [21, s. 4, muokattu]

6 LCF–reaktorit ja niiden mittaukset

6.1 Reaktoreiden toiminta

LCF–reaktorit ovat leijupetityyppisiä reaktoreita kolmifaasisysteemissä. Reaktorit toimivat sarjassa, ja niissä raskaasta öljystä poistetaan katalyytin avulla rikkiä (HDS), typpeä (HDN) ja metalleja (HDM) lämpökrakkausreaktioiden lisäksi. Kokonaisuudessaan reaktiot ovat eksotermisiä. Pohjaöljyn suunniteltu konversio jakautuu reaktioiden välillä seuraavasti: ensimmäisessä 42 %, toisessa 21 % ja kolmannessa 15 %. Vastaavasti eksotermiit jakautuvat alkuperäisessä suunnittelussa seuraavasti, ensimmäisessä 51 °C, toisessa 26 °C ja kolmannessa 28 °C. Katalyytti pidetään niissä leijutettuna reaktorin sisäisillä kiertopumpuilla, joiden läpivirtaus on 6–10-kertainen syöttömäärään verrattuna [17, s. 23]. Syöttö jaetaan reaktoreissa tasaisesti reaktorin poikkipinta-alalle jakopohjan avulla. Yläosassa sijaitsee kierrätyskaukalo, jossa kiertopumpun imusta saadaan erotettua kiertokaasu ja kaasumaiset reaktiotuotteet. [7, s. 2–5] Reaktoreiden rakennetta selventää kuva 18, jossa on karkeasti esitetty reaktorin rakenne ja tärkeimmät mittaukset.



Kuva 18. LCF–reaktorin rakenne. [6, s. 10, muokattu]

6.2 Lämpötila

Reaktoreiden lämpötilaa valvotaan 98 kahdennetulla lämpötilamittauksella, näistä 76 on pintalämpötilan seurantaan ja loput 22 sisälämpötilan seurantaan ja säätöön. Lämpötilaa mitataan jakolevyn päällä 15 eri tasolla. Reaktorin säädettävä keskilämpötila lasketaan käyttämällä kuutta edustavaa valittua sisälämpötilamittausta, joista tiputetaan matalin ja korkein pois ja lopuista lasketaan keskiarvo. [14, s. 17–18]

Reaktoreiden eksotermiä mitataan reaktorin sisäänmenon ja reaktorin keskilämpötilan erotuksesta, joista voidaan seurata osittain katalyytin aktiivisuutta huomioiden syötön laatumuutokset. [17, s. 24]

6.3 Paine-ero

Reaktorissa on läsnä kolme eri faasia kuplitetussa leijupedissä, joten paine-ero syntyy näiden osuuksien paine-eroista. Karkeasti tilavuusosuudet ovat kaasulle ~25 %, nesteelle ~55 % ja katalyytille ~20 %. Laskennallisesti pystytään arvioimaan katalyyttimassaa paine-eron perusteella yksikön kaasu, neste, neste-kaasu ja neste-kaasu-katalyytti tiheysmittauksia avuksi käyttäen. [17, s. 24–28]

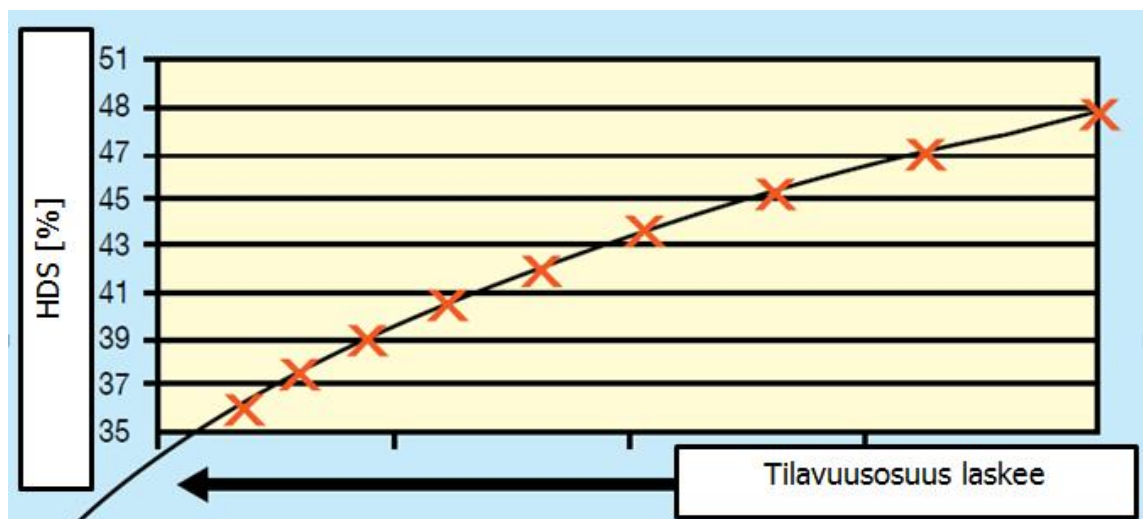
6.4 Tiheydet

Reaktorin sisällön tiheyttä mitataan säteilyyn perustuvalla mittauksella. Säteilylähteet sijaitsevat reaktorin sisällä (kuva 18). Ilmaisimet on sijoitettu reaktorin seinämän ulkopuolelle. Tiheyksien avulla säädetään leijukerroksen korkeutta. [17, s. 21]

Laajentuneen kuplitetun leijupedin tiheys on suunnittelu konversiossa normaalisti 750–850 kg/m³ välillä. [17, s. 24]

6.5 Reaktorien faasien tilavuusosuudet

Katalyytin viemä tilavuusosuus muodostuu kiinteän katalyytin viemästä tilavuudesta, eli käyttämällä reaktorin sisältämän käytetyn katalyytin runkotiheyttä päästää kiinni tilavuusosuuteen. Katalyytin tilavuusosuudella on merkitys sen suorituskykyyn, esimerkiksi sen kasvattaminen lisää rikinpoistoa (HDS), jota myös kuva 19 selventää [21, s. 6].



Kuva 19. Katalyytin tilavuusosuuden vaikutus rikinpoistoon tarkasteltaessa yhtä reaktoria. [21, s. 6, muokattu]

Kaasun tilavuusosuus riippuu syötettävästä kiertokaasumäärästä, reaktioiden vedynkulutuksesta ja kaasumaisten tuotteiden saannosta eli konversiosta. Merkittävin muuttuja, joka vaikuttaa lyhyemmällä aikavälillä, on reaktorin sisäisenkierron virtausmäärä ja kierrätyskaukalon erotustehokkuus, jotka vaikuttavat reaktorissa kiertävään kaasuun. Lisäksi vaahtoaminen lisää kaasun tilavuusosuutta reaktorissa.[17, s. 26–27] Reaktoreiden kaasun tilavuusosuutta arvioidaan laskennallisesti käyttämällä hyväksi yksikön kaasufaasi, nestefaasi ja kaasu-nestefaasien tiheysmittauksia, mutta tämä ei kerro tarkkaa arvoa, vaan on ainoastaan arvio, koska mitatut tiheydet eivät ole puhtaita faaseja ja ne on kalibroitu vain tietyssä lämpötilassa nestefaasissa.

Nesteen tilavuusosuus voidaan laskea vain tietämällä edellä mainitut osuudet eli $100 \% - \text{katalyytin tilavuusosuus} - \% - \text{kaasun tilavuusosuus} - \%$. Nesteen tilavuusosuutta kasvattamalla saadaan termisten ja katalyyttisten reaktioiden konversiota lisättyä.[17, s. 27]

6.6 Kierrätyspumpun pyörimisnopeus

Kierrätyspumpun kierrosnopeus säättää katalyyttikerroksen korkeutta [14, s. 20]. Vaadittuun pyörimisnopeuteen vaikuttaa reaktoriin syötettävän kaasun määrä, joka laajentaa katalyyttipetiä. Reaktorin lämpötilan laskeminen vaikuttaa öljyn viskositeetin kasvaessa laajentaen katalyyttipetiä, eli lämpötilan nosto reaktorissa vaikuttaa tarvittavaan nosteeseen, jolloin tarvitsee nostaa kierrätysmäärää. Katalyytin tiheyden nousu, partikkelikoon kasvaminen ja määrän vähentyminen vaatii enemmän kierrätysvirtausta. Syötön laadun muutos eli tiheyden lasku lisää kierrätysvirtausta. [17, s. 141–142]

7 LCF–prosessin katalyytti-inventaarin hallinta

7.1 Suunnittelupohja katalyytin inventaarin ja aktiivisuuden hallinnalle

Katalyytin tärkeimpänä tehtävänä on sedimentin hallinta, hyvä rikinpoistokyky ja korkean konversion mahdollistaminen. Prosessissa on olennaisinta jatkuvatoiminen tuore-

katalyyttilisäys syöttövirtaa vasten. Tällä käytötavalla varmistetaan aktiivisin katalyytti viimeisessä reaktorissa, jossa on syöttönä pisimmälle konvertoitu pohjaöljy. Tällä vähennetään sedimentin tuottoa. Ensimmäisestä reaktorista poistettavan katalyytin metallipitoisuudet ovat suurimmat, ja tällä varmistetaan katalyytin tehokas käyttö mahdollisimman kustannustehokkaasti. Suunniteltu katalyyttimäärä reaktoreissa on yhteensä > 400 tonnia. [3, s. 5]

7.2 Katalyyttisiirron toiminta

Reaktoreiden katalyytin aktiivisuuden ylläpitämiseksi päivittäin siirretään automaattisen sekvenssin avulla tuoretta katalyyttiä korkeapaineisista siirtosäiliöistä vakiotilavuuden perusteella kolmosreaktoriin, josta poistettu osittain käytetty katalyytti siirretään kaksoreaktoriin ja vastaavasti edelleen ykkösreaktoriin. Ykkösreaktorista poistettava katalyytti on jätekatalyyttiä, joka pesu-, paineenalennus- ja jäähdytysvaiheiden kautta siirretään jätekatalyytisiiloon. Jätekatalyytti toimitetaan metallien talteenottoon. [7, s. 10]

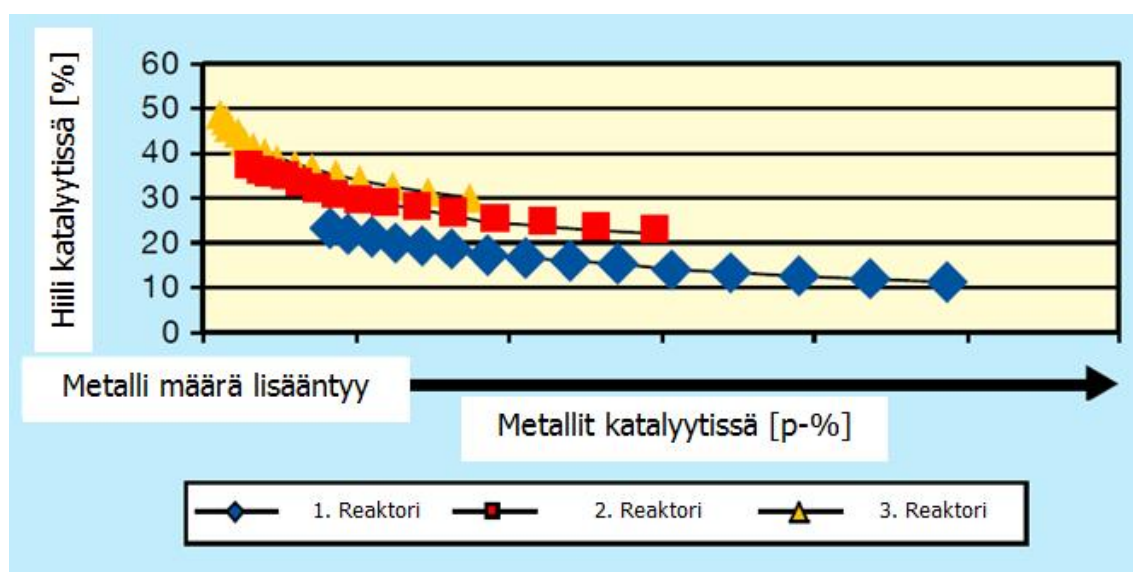
7.3 Seuranta ja työkalut

Tällä hetkellä katalyytin lisäystä ei annostella syötön ominaisuuksien kuten metallien perusteella, vaan peruseriaatteena annostelulle on, että katalyytin aktiivisuus pidetään riittävän aktiivisella tasolla tuotteiden ominaisuuksien perusteella, esimerkkinä konvertoimattoman pohjaöljyn rikki ja sedimentti pitoisuus. Lisäksi seurataan käytetyn katalyytin metallipitoisuuksia. Tuorekatalyyttiä annostellaan noin kuusi kertaa viikossa ja reaktoreiden kierrosten perusteella pyritään katalyyttimäärä pitämään reaktorikohtaisesti samalla tasolla. Mahdollisuus olisi käyttää tilavuusperusteista taselaskenta Excel-työkalua, jolla voisi arvioida katalyytin määrä reaktoreissa. Samalla työkalulla voisi laskea katalyytin annostelusuhteen (CAR) ja muita parametreja, joiden perusteella voisi arvioida katalyytin aktiivisuutta. Tämä työkalu on käytännössä todettu työlääksi ja sen antama tieto on vanhentunutta. Tarve olisi paremmin ennustaa tulevaa ja sen perusteella optimoida katalyytin annostelua ja määrää. Nykyisellä työkalulla katalyytin määrän arviointi perustuu suhteellisiin kertoimiin, joiden perusteella määritetään, kuinka paljon katalyyttiä siirtyy todella reaktoreihin ja niiden välillä. Kertoimet on määritetty pidemmässä tase-erotarkastelussa esimerkiksi yhden ajojakson välillä ja reaktoreiden tyhjennyksessä. Käytännössä on kumminkin todettu, että kertoimia pitää säätää kuu-

kausitasolla, jotta työkalu ennustaa edes vähän samaa kuin reaktoreiden leijutuspumpun kierrokset kertovat, tätä on tarkennettu luvussa 10.

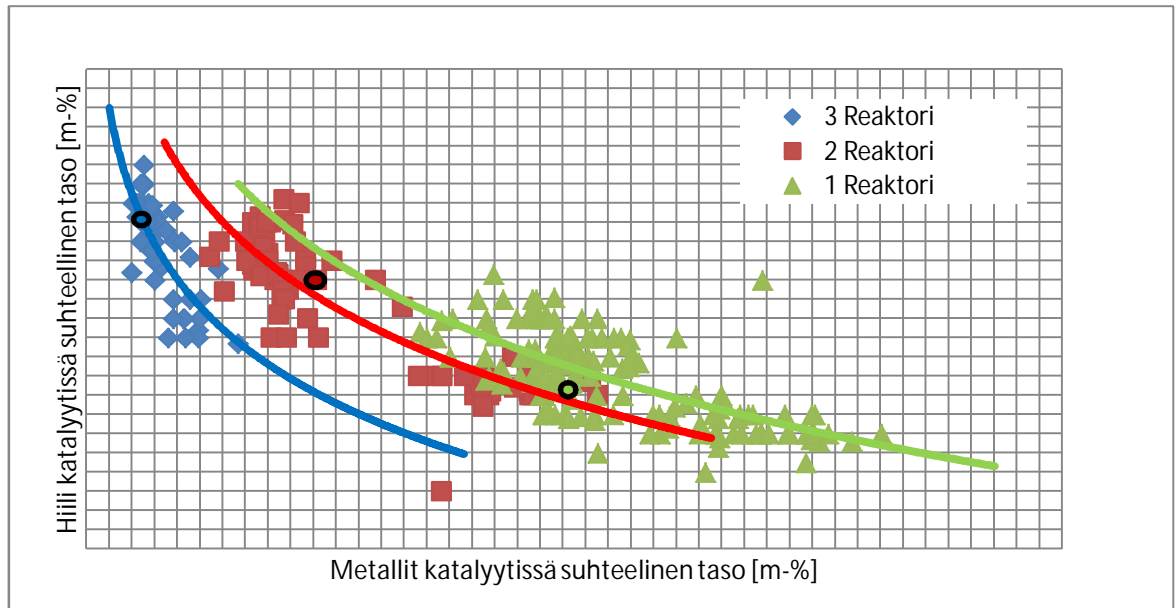
7.4 Katalyytin ominaisuuksien arviointi

Katalyytin metallikonsentraatiota voidaan laskennallisesti ennustaa, minkä perusteella voidaan lisäksi arvioida muita käytetyn katalyytin ominaisuuksia, kuten hiilen pitoisuutta, jota selventää kuva 20. [21, s. 4]



Kuva 20. Hiilipitoisuus on arvioitu katalyytissä metallipitoisuuden avulla. Pitoisuudet on normalisoituna tuoreeseen katalyyttiin. [21, s. 4, muokattu]

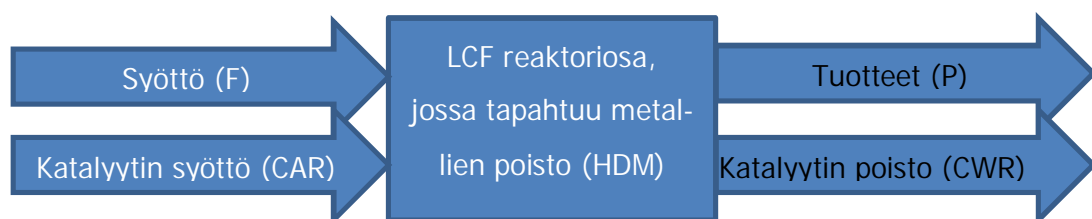
Arvioitua hiilikonsentraatiota voidaan käyttää vertaamalla sitä todelliseen mitattuun ja varmistamaan, että kaikki kunnossa. Jos arvioidulla ja mitatulla hiilipitoisuudella on eroa, se voi johtua esimerkiksi syötön laadun muutoksesta, jota ei ole huomattu, tai siitä, että katalyytin annostelusuhde poikkeaa suunnitellusta. Lisäksi, jos edelliset ovat kunnossa, voidaan edellä mainitun eron perusteella havaita mahdolliset ongelmat reaktoreiden leijutuksessa tai muista syistä johtuva sedimentin lisääntynyt tuotanto. [21, s. 4] Kuvassa 21 on käytetyn katalyytin analyysituloksia laitoksen käyntihistorian ajalta. Tuloksista voi nähdä, että katalyytin kunto on ollut monella eri tasolla. Pisteillä kuvassa on merkitty reaktoreiden katalyytin tämänhetkinen tila suorituskvyn ollessa tyydyttävällä tasolla. Katalyyttinäytteiden ottotiheyden vaihdellessa 1 viikon ja 1 kuukauden välillä on erityisen tärkeää pystyä ennustamaan, mihin suuntaan esimerkiksi katalyytin sisältämä metallikertymä on menossa.



Kuva 21. Yksikön hiilipitoisuuksia eri reaktorin katalyyteissä on piirretty metallipitoisuuden funktiona. Pitoisuudet on normalisoituna tuoreeseen katalyyttiin. [13]

7.5 Katalyytin aktiivisuuden seurannan parantaminen

Katalyyttiteoriaan pohjautuen ja käytännön tarpeeseen nähden kehitettiin suhteellinen aktiivisuusluku, joka ennustaa päivittäin katalyytin aktiivisuuden kehittymisen suunnan. Laskennassa käytettiin perusteena kuvassa 22 olevaa karkeaa tasetta, joka olettaa, että kaikki sisään menevä tulee uloskin.



Kuva 22. Laskentaan käytetyn taseen rakenne.

Laskenta perustuu katalyytin osalta tilavuusperusteiseen siirtoon ja käsittelee kolmea reaktoria yhtenä kokonaisuutena, jossa inventaario pysyy samana ($CAR = CWR$). Jos tulevaisuudessa kehitetään luotettavat suhteelliset tilavuuskertoimet katalyytin analyysitulosten perusteella, niitä tulisi käyttää korjaamaan siirrettävää määrää, ja laskenta voidaan tällöin myös tarkentaa reaktorikohtaiseksi. Kertoimista tarkemmin kappaa-

leessa 10. Aluksi määritettiin keskimääräinen viipymäaika [vrk] katalyytille reaktoreissa kaavalla 2 viikkokeskiarvona (C_τ).

$$C_\tau = \frac{1}{\left(\frac{V_s}{V_r} \times \left(\frac{n}{7}\right)\right)}, \quad (2)$$

jossa V_s on päivittäin siirrettävä katalyytti määrä kuutioina, V_r on katalyytin määrä reaktoreissa yhteensä ja n on päivittäisten siirtojen määrä viikon sisällä. Käytännössä V_r muuttuu ajan kanssa, tätä kuvattu kappaleessa 10.1. Suuruusluokka vaihtelulle on ± 5 til-% keskiarvosta, mutta koska C_τ on viikkokeskiarvo, ei vaihtelu vaikuta merkittävästi tulokseen, kun määrä reaktoreissa pidetään samalla tasolla. Kaavaa 2 käytämällä saadaan määritettyä vakio 1 (V_1), jota tarvitaan vertailutason määrittämiseen tietyssä halutussa pisteessä, jossa katalyytin aktiivisuus on tasainen. Normaalilla inventaarimäärällä V_1 :ksi saadaan 70-75 vrk.

Laskenta kaavassa 3 olettaa metallienpoiston [%] tapahtuvan täysin katalyyttiin eikä ota huomioon esimerkiksi laitteistoon jäävää määrää, joka tosin on pieni.

$$HDM = \left(1 - \frac{\sum M_p}{\sum M_f}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

jossa HDM on metallinpoistoaste, $\sum M_p$ tuotteiden mukana poistuvat metallimäärät ja $\sum M_f$ syötoissä tulevat metallimäärät. HDM on normaalisti luokkaa ~ 80 %. HDM on jo automaattisesti laskettu mittaus- ja analyysitulosten perusteella karkeasti, ja tämä antaa tarpeellisen tarkkuuden virhelähteet minimoiden. Kaavassa 4 ja 5 on esitetty syötön ja tuotteen mukana tulevan metallimäärän laskenta.

$$M_f = F \times M_c, \quad (4)$$

$$M_p = P \times M_c, \quad (5)$$

jossa F on syötön ja P on tuotteen virtausmäärä ja M_c on metallipitoisuus.

Näin ollen katalyyttiin syötöstä F kertyvä metallimäärä ΔC_m voidaan laskea kaavan 6 mukaisesti.

$$\Delta C_m = M_f \times HDM, \quad (6)$$

Katalyytin annostelusuhteelle (CAR) ei ole automaattista laskentaa, kuten edellä mainittiin, joten automaatiojärjestelmään (DCS) luodaan sille viikon keskiarvolaskenta. Automaattinen laskenta summaa päivittäiset siirrot käyttäen vakiopainoa, joka on käsin syötettävissä katalyytille siirtosäiliön 12,44 m³ tilavuudessa. Laskenta käyttää tuorekatalyyttisiilon tai päivittäisen tuoresiilon ja matalapainesiirtolinjan XCV-venttiilin asentoa ja siirtolinjan tiheysmittausta, joiden perusteella havaitsee tuoresiirron korkeapainesiirtosäiliöön. Lisäksi laskenta summaa tuoresyötön määrää samalla ajalla ja tarkastelujaksone pidetään yhden viikon aikajaksoa, josta lasketaan jatkuvasti keskiarvo. Laskennan pääperiaate on kaavassa 7 ja automaatiojärjestelmän laskennan säätökaavio on liitteessä 1.

$$CAR = \left[\frac{kg \text{ katalyyttiä}}{t \text{ tuoresyöttöä}} \right] \quad (7)$$

Jatkolaskentaa varten tarvitsee myös määrittää vakio 2 (V_2), joka on määritetty kuten V_1 tasossa, jossa aktiivisuuden on havaittu olevan tasainen kaavalla 8.

$$V_2 = \left(\frac{\Delta C_m}{CAR} \right), \quad (8)$$

joka on suhdeluku katalyyttiin jäävistä metalleista ja katalyytin annostelusuhteesta.

Katalyytin viipymäaika kertoi, miten monta vuorokautta katalyytti keskimäärin viipy reaktoreissa, mutta se ei kerro käytetyn katalyytin kunnosta. Katalyytin iän laskeminen kaavalla 9 ottaa huomioon muutokset syötössä ja katalyytin annostelusuhteessa.

$$C_t = \left(\frac{\Delta C_m}{CAR} \right) \times \left(\frac{V_1}{V_2} \right), \quad (9)$$

jossa C_t on suhteellinen luku, joka kuvastaa katalyytin "vanhuutta". Mitä suurempi luku on, sen vanhempaa käytetty katalyytti on suhteellisesti reaktorista poistettaessa, eli

katalyyttiin kertyvien metallien määrän lisääntyessä katalyytti vanhenee ja vaikutus voidaan korvata nostamalla katalyytin annostelua, jolloin metallikonsentraatio katalyytissä pitäisi pysyä samana.

Lukuna katalyytin ikä ei kerro selkeästi tavoitetta, joten kaavalla 10 tuotiin normaali tavoitetaso ykköseksi

$$a = \left(\frac{V_1}{C_t} \right), \quad (10)$$

jossa a on aktiivisuustaso, joka kertoo aktiivisuuden pysyvän samalla tasolla, jos tulos on ~ 1 . Jos tulos on $< 0,95$, tulee aktiivisuus laskemaan nykytasoon nähden, ja toisaalta jos $> 1,05$, niin aktiivisuuden ennustetaan paranevan. V_1 ja V_2 pitää mahdollisesti laskea uudestaan huoltopysäytyksen tai häiriön jälkeen prosessin tasaannuttua, jos halutaan pitää tulos 1 haluttuna tasona.

8 Katalyyttianalytiikka

8.1 Irtotiheys

Katalyytin irtotiheys määritetään kuivatusta katalyyttinäytteestä. Mittalasiin 50 ml, joka on taarattu, kaadetaan katalyyttiä 50 ml merkkiin asti. Mittalasia naputellaan 25 kertaa lyijykynällä. Jos katalyytti vajoaa, täytetään 50 ml merkkiin asti. Punnitaan katalyytin massa. Irtotiheys eli tilavuuspaino (γ) lasketaan kaavalla 11. Määrityksessä tehdään viisi rinnakkaismääritystä, joista suurin ja pienin tulos jätetään pois ja kolmesta lasketaan keskiarvo. [16, s. 1–3]

$$\gamma = \frac{W}{V}, \quad (11)$$

jossa W on katalyytin massa [g] ja V on katalyytin pakattu tilavuus [cm³].

8.2 Metallipitoisuudet

Metallipitoisuudet katalyyttinäytteestä tehdään röntgenfluoresenssispektrometrisesti (XRF). Menetelmällä voidaan havaita pii, alumiini, molybdeeni, nikkeli, koboltti, vanaadiini ja wolframi oltaessa 0,1-50 % pitoisuuksien välillä. [9, s. 2]

Metallit analysoidaan samalla tavalla esikäsitellystä näytteestä, kuin kohdassa 8.3 on esitetty. Kalsinointi vain suoritetaan 600 °C lämpötilassa vanadiinille, alumiinille, nikkelille ja molybdeenille. [15, s. 9]

Analysointia varten katalyyttinäytettä punnitaan upokkaaseen, johon lisätään litiumtetra-metaboraattia ja natriumjodidia. Tästä seoksesta sulatetaan lasinappi, josta analysoidaan XRF-laitteella metallit käyttämällä hyväksitunnnettujen standardilasinappien tehdyn kalibroinnin referenssiä. Laite antaa tulokset kahden merkitsevän tuloksen tarkkuudella ja alle prosentin tulokset yhdellä merkitsevällä. [9, s.3]

Mahdollisia suurimpia virhelähteitä menetelmälle on näytteen punnitus ja lasinapin valmistus. Yleisesti katalyytin sisältämät aineet eivät häiritse määrittystä, mutta menetelmä on tarkoitettu vain katalyytin pääkomponenttien määrittämiseen. Menetelmälle on määritetty alumiinille keskihajonta 0,37 % keskiarvon ollessa 35,4 %. [9, s. 4]

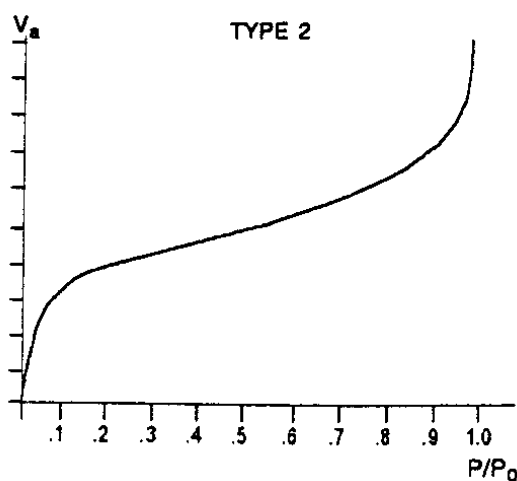
8.3 BET-pinta-ala

BET-pinta-ala (SA) analysoidaan käyttämällä hyväksi typen adsorboitumista kiinteän aineen pinnalle, kunnes huokokset ovat täynnä. Adsorbtioisotermin kasvu on alussa lineaarista, josta BET voidaan määrittää. [8, s. 1–3]

Katalyyttinäyte esikäsitellään ennen pinta-alan analysointia. Aluksi näyte pestään ksyleenillä ja asetonilla, tämän jälkeen sitä uutetaan tolueenilla, ja lopuksi näyte kalsinoidaan 525 tai 550 °C lämpötilassa. [15, s. 1–10]

Katalyyttinäyte punnitaan lämpökaapissa kuivattuun näyteputkeen, sopiva määrä näytteelle on 50-500 mg. Seuraavaksi näyte vakumoidaan kuivaksi 350 °C lämpötilassa ≥ 6 tunnin ajan. Kuivattu näyte punnitaan, ja tätä tulosta käytetään laskuissa. Seuraavaksi näyte siirretään varsinaiseen mittaukseen. Mittauksen adsorbtiovaiheen aikana laite

lisää tyypeä vaiheittain tietyn tilavuuden, kunnes saavuttaa 100 kPa paineen. Laite laskee kussakin paineessa adsorboituneen typen määrän. Vastaava toimenpide suoritetaan myös käänteisesti (desorbtiio), painetta lasketaan, ja laite odottaa tasapainon asettumisen ja jatkaa tätä, kunnes haluttu paine saavutetaan. BET analysoidaan käyttämällä hyväksi typen adsorboitumista kiinteän aineen pinnalle, kunnes huokokset ovat täynnä. Ohjelma laskee pinta-alan Brunauerin, Emmettin ja Tellerin monikerrosadsorbtioteorian mukaan. Ohjelma käyttää viittä isotermin pistettä, jotka ovat lineaarisella osalla. Kuvassa 23 on esimerkki adsorbtiioisotermistä, joka soveltuu tämän menetelmän käyttöön. Mikrohuukoille käytetään laskennassa väliä 0,01-0,1 p/p^0 ja muilla näytteillä väliä 0,05-0,25 p/p^0 . [8, s. 1–3]



Kuva 23. Esimerkki adsorbtiioisotermistä [8, s. 4]

Pinta-alan määrittäminen ei ole luotettava, jos tulos on pienempi kuin 5 m²/g. Menetelmälle on määritetty keskihajonta 1,6 m²/g keskiarvon ollessa 210 m²/g. [8, s. 3–5]

8.4 Huokostilavuus

Huokostilavuus (PV) lasketaan adsorbtiokäyrän kuvassa X lopussa olevan painepisteen perusteella, joka normaalisti on $p/p^0=0,99$ eli kyllästetyn näytteen typpipitoisuudesta. Ohjelma laskee Brunauerin, Emmettin ja Tellerin monikerrosadsorbtioteorian mukaan kyseistä painepistettä vastaavan adsorbtiokerrospaksuuden ja tästä vastaavan huokoskoon. [8, s. 1–5]

Huokostilavuuden keskihajonta on $0,020 \text{ cm}^3/\text{g}$ keskiarvon ollessa $0,592 \text{ cm}^3/\text{g}$. [8, s. 5]

8.5 Keskimääräinen huokoskoko

Keskimääräinen huokoskoko (PD) lasketaan huokostilavuutta ja BET-pinta-alaa hyväksi käyttäen alla olevalla kaavalla 12. [8, s. 3]

$$PD = \frac{4 \times PV}{SA}, \quad (12)$$

jossa PV on katalyytin huokostilavuus ja SA on BET-pinta-ala. Näin saadaan keskimääräinen huokoskoko PD , jonka yksikkönä käytetään Å:n tarkkuutta.

9 PLS-regressio

9.1 Yleistä

Osittaisen pienimmän neliösumman (PLS = partial least-squares) menetelmä kehitettiin jo 1960-luvun lopulla taloustieteiden analysointiin, ja sitä alettiin soveltaa kemian alalla kymmenen vuotta myöhemmin. PLS on hyvä vaihtoehto klassisemmille menetelmille kuten monimuuttujaregressiolle (MLR = multiple linear regression) tai pääkomponentti-regressiolle (PCR = principal component regression). [23, s. 1] Menetelmästä tekee hyvän sen "karkeus", ja se sietää vajaata lähtödataa ja kykenee havaitsemaan merkitsevät muuttujat suuresta määrästä muuttujia. Se pystyy jopa mallintamaan yhtäaikaista monta vastemuuttujaa samaan aikaan. [25, s. 109–110]

9.2 Mallin luonti ja testaus

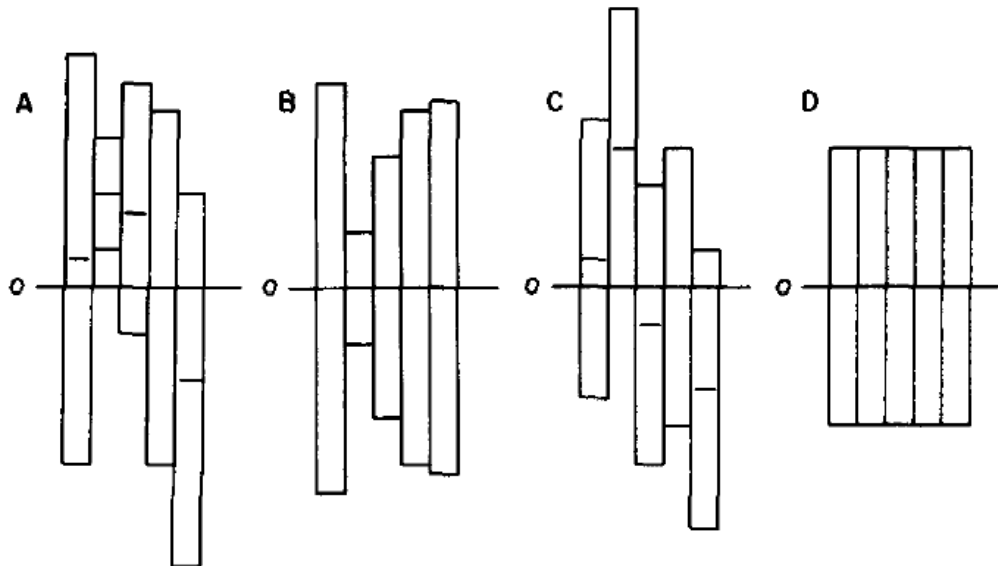
Yleisesti kemian alan mallinnus koostuu kahdesta vaiheesta. Ensimmäisessä tutustutaan prosessiin ja ilmiöön ja yritetään mallintaa sen käyttäytyminen kahdella muuttujaryhmällä eli vasteilla (Y) ja muuttujilla (X), ja niiden yhteyttä kuvaa kaava 13.

$$Y = f(X) \quad (13)$$

Raakadataa, jota käytetään mallin tekemisessä, kutsutaan mallin viritys- tai opetusdataksi. Mallin parametreja ovat regressiokertoimet. Toisessa vaiheessa käyttämällä regressiokertoimia riippumattomien muuttujien kanssa yritetään ennustaa vastetta. Tässä käytetty data on ennustus tai testaus dataksi. [23, s. 2]

9.3 Datanesikäsittely

Ennen mallin kehittelyä kannattaa alkudata kuvassa 24 kohta A käsitellä, jotta laskenta helpottuu. Muuttujat ja vasteet voi skaalata eri tavalla, jos niiden herkkyys sitä vaatii. Skaalauksella vaikutetaan paljon saataviin tuloksiin, joten menetelmä tulee valita sen mukaan. Yksi tapa on vähentää havainnosta keskiarvo, kohta B kuvassa 24, jolloin muuttujat ja vasteet nollakeskiarvoistuvat ja niiden keskihajonta pysyy samana. Toinen tapa on skaalata data keskihajonnalla, jota esittää kuvan 24 kohta C, joka voi olla tarpeen, jos vasteissa ja muuttujissa on paljon eri yksiköitä (esim. ppm, %, t/h). Kolmas tapa on edellä mainittujen yhdistäminen eli niin sanottu autoskaalaus, jolloin jokaisen muuttujan taso ja keskihajonta on sama. Tätä on havainnollistettu kuvassa 24 kohdassa D, joka on hyödyllinen, jos tutkitaan muuttujien suhteellista tärkeyttä.[23, s. 3; 24, s. 8–14]



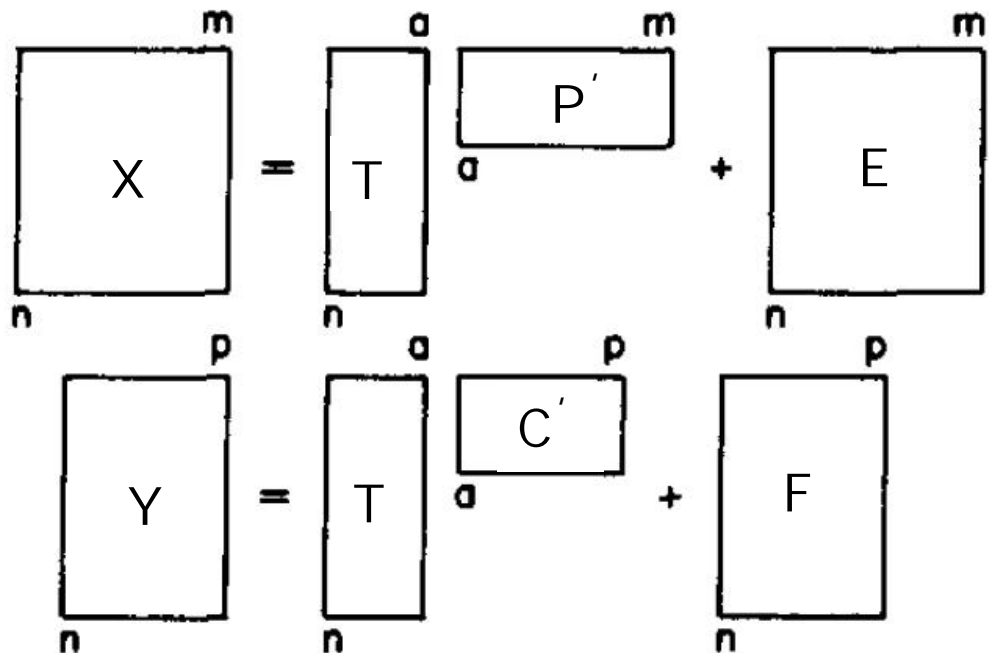
Kuva 24. Raakadatan skaalauksen vaikutukset [23, s. 3]

9.4 Muuttujien valinta

Muuttujiksi valitaan yleisesti vain osa alkudatan sisältämistä muuttujista, koska aina ne sisältävät kohinaa ja pienimmät muuttujat vain kohinaa. Yleisesti jätetään nämä muuttujat pois niiden sisältämän saman informaation vuoksi. Muuttujat, joita mallissa käytetään, voidaan valita monilla eri menetelmillä, mutta yleisesti periaate on ristiinvaldointi, jossa on jätetty pois yksi muuttuja tai joukko, jolla testataan muuttujan tai joukon tärkeyttä mallin kannalta. [23, s. 13; 24, s. 20] PLS-regressiossa on tarkoituksenakin löytää vain latentit eli piilomuuttujat, joita käytetään mallissa. [25, s. 118]

9.5 PLS-laskennan toiminta

PLS yrittää ennustaa vasteet (Y) muuttujien (X) prediktoreilla. On kahdentyyppisiä PLS-regressioita, joiden ero tulee vastemuuttujan koosta. PLS1 on kyseessä, jos vasteena on yksi vastemuuttuja, jolloin Y on vektori, ja PLS2-tyypissä vasteena on monta vastemuuttujaa, jolloin Y on matriisi. Regression kaksi pääyhtälöä matriisimuodossa on hajotettu latenttimuuttujien avulla ilmaistaviksi. Graafisesti tämä on esitetty alla kuvassa 25. [24, s. 12–14]



Kuva 25. PLS-regression pääyhtälöt. [23, s. 10, muokattu]

Prediktorimuuttujien matriisi (X) ja vasteiden (Y) rakenne on jaettu osiin: komponenttipiste matriiseihin T, jotka PLS on estimoinut alkuperäisistä muuttujista ja vasteista lineaarikombinaatioina ja koostanut ne pienemmäksi määräksi uusia muuttujia (a) matriisiin T (kaava 14), jossa yritetään selittää variaatiota eri ajan hetkillä. Muuttujia muodostuu tai valitaan vain ennustamisen merkitsevyyden kannalta tarvittava määrä. Latausmatriisi P' koostuu X-matriisista luotujen uusien muuttujien määrästä a latauksia, jotka yrittävät selittää muuttujan variaatiota ja C' koostuu Y-painoista. Matriisit E ja F koostuvat X- ja Y-matriisien residuaaleista. [24, s. 12–16]

$$\mathbf{T} = \mathbf{XR}, \quad (14)$$

jossa R matriisi sisältää muunnetut painot, tarkemmin matriisi muodossa kaavassa 15.

$$\mathbf{R} = \mathbf{W}(\mathbf{PW})^{-1}, \quad (15)$$

jossa PLS-algoritmi laskee painot W-matriisiin.

Regressiokertoimien laskenta matriisimuodossa on esitetty alla kaavalla 16.

$$\mathbf{B} = \mathbf{RC} \quad (16)$$

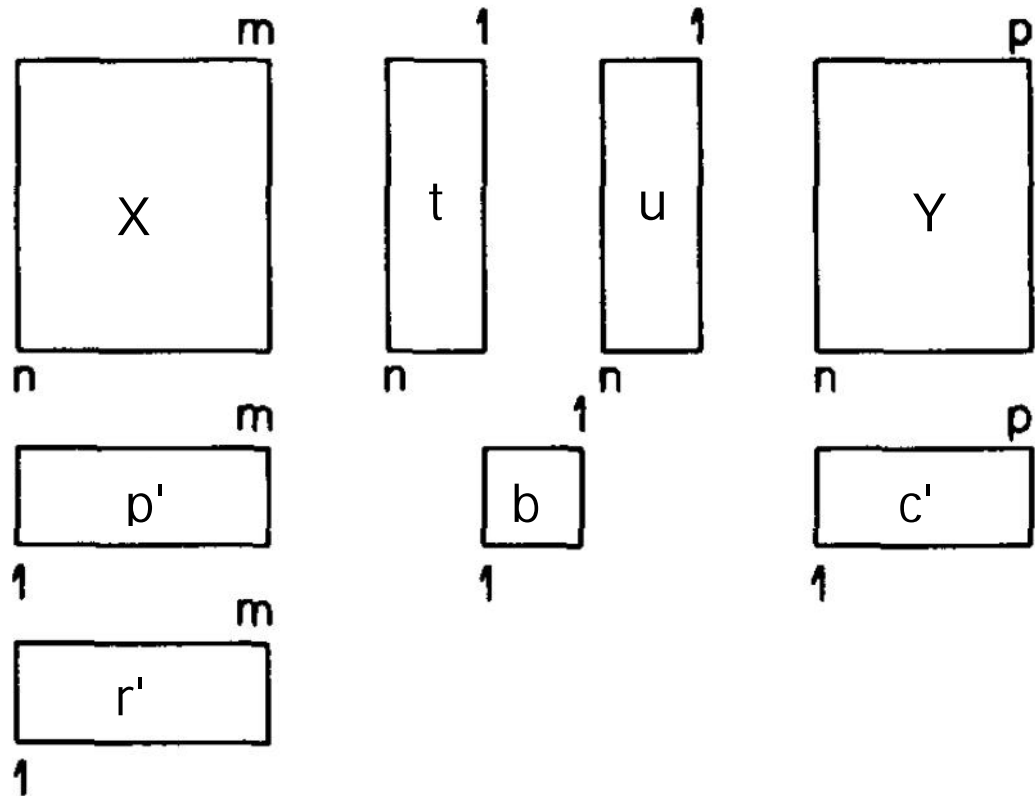
Yhdistämällä yhtälöitä ja ottamalla mukaan regressiokertoimet matriisimuoto muuttuu muotoon kuten kaavassa 17.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XRC} + \mathbf{F} = \mathbf{XB} + \mathbf{F}, \quad (17)$$

Muuttujien X vaikutus vastemuuttujaan y estimoidaan alla olevassa kaavassa 18.

$$y = \mathbf{XB}, \quad (18)$$

Lisäksi on alla kuvassa 26 myös koottuna kaikki PLS-regression käyttämät matriisit X ja Y sekä vektorit t, u, p, c ja r, lisäksi sen antama regressiokerroin b. [23, s. 15; 24, s. 16]



Kuva 26. PLS-regression matriisit ja vektorit. [23, s. 15, muokattu]

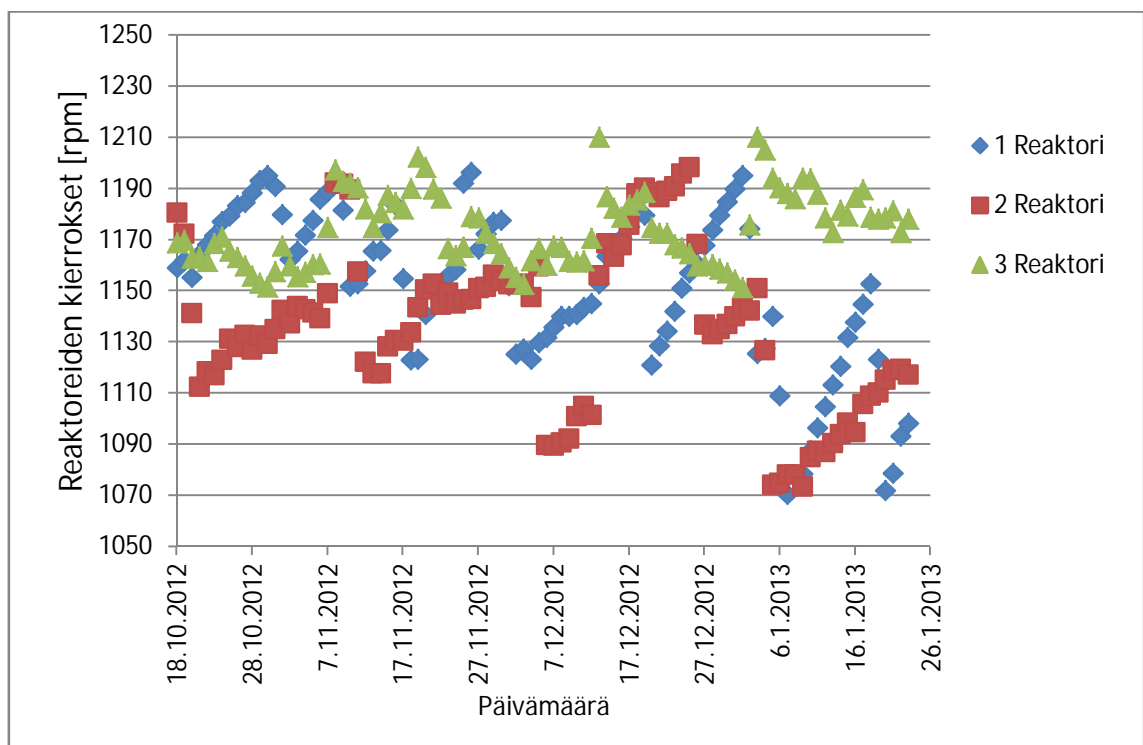
9.6 Mallin tulkinta

Suuret painokertoimien arvot r kertovat, mitkä muuttujat ovat tärkeitä, ja samanlaiset kertoimet omaavat sisältävät samaa informaatiota. Residuaalit kertovat siitä, mitä malli ei selitä, joten ne ovat tärkeitä. Lisäksi niiden tulisi olla likimain normaalisti jakautuneita. Suuret vasteen residuaalit kertovat mallin huonoudesta. X-residuaaleista selviää selkeästi poikkeavat havainnot, mutta niitä ei käytetä vasteiden mallintamiseen. Yksittäiset poikkeavat havainnot kannattaa poistaa, jos ne eivät ole kiinnostavia tai ne ovat virheellistä informaatiota. [24, s. 16–17]

10 Tase-erojen määrittäminen

10.1 Tase-ero reaktoriin siirtojen välillä

Päivittäisten normaali katalyytin siirtosekvenssien välillä on selkeästi havaittavissa, että normaalisti kolmosreaktoriin kertyy hiljalleen enemmän katalyyttiä tai määrä pysyy samana. Kakkosreaktorissa katalyyttimäärä pysyy samana tai vähenee hieman, ja yksireaktorista otetaan selkeästi enemmän katalyyttiä kuin lisätään. Ilmiötä on selvennetty päivittäisellä prosessidatalla kuvassa 27, jossa on kuvattu reaktoreiden kierrosten kehitystä katalyyttisekvenssien välillä, jokainen piste on vuorokauden keskiarvo. Suuremmat muutokset johtuvat inventaarimuutoksista reaktorista otettavan katalyyttinäytteen takia, joten tarkempaa havainnollistamista kannattaa suorittaa päivittäisen tasomuutosten välillä yleisesti.

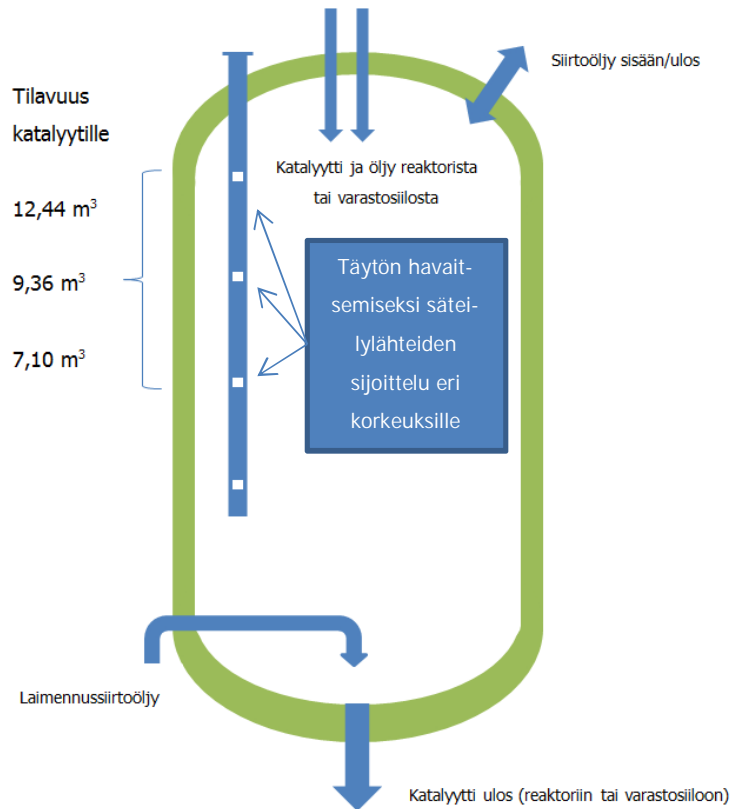


Kuva 27. Reaktoreiden leijutuspumpun kierrosten muutokset ~3 kk ajalla. [26]

10.2 Määrittäminen katalyytin ominaisuuksien perusteella

Katalyytin siirto reaktoreiden välillä tapahtuu panoksittain vakiotilavuuden perusteella, jolle on kolme eri määrävaihtoehtoa. Korkeapainesiirtosäiliö täytetään normaalisti

ylempään tiheysindikaattoriin, joka laittaa sekvenssin automaattisesti lopettamaan säiliön täytön. Tämän perusteella siis joka kerta reaktorista otetaan korkeapainesiirtosäiliöön ja siihen lisätään sama tilavuus, joka on $\sim 12,44 \text{ m}^3$. Kuvassa 28 on selvennetty korkeapainesiirtosäiliön rakennetta karkeasti.

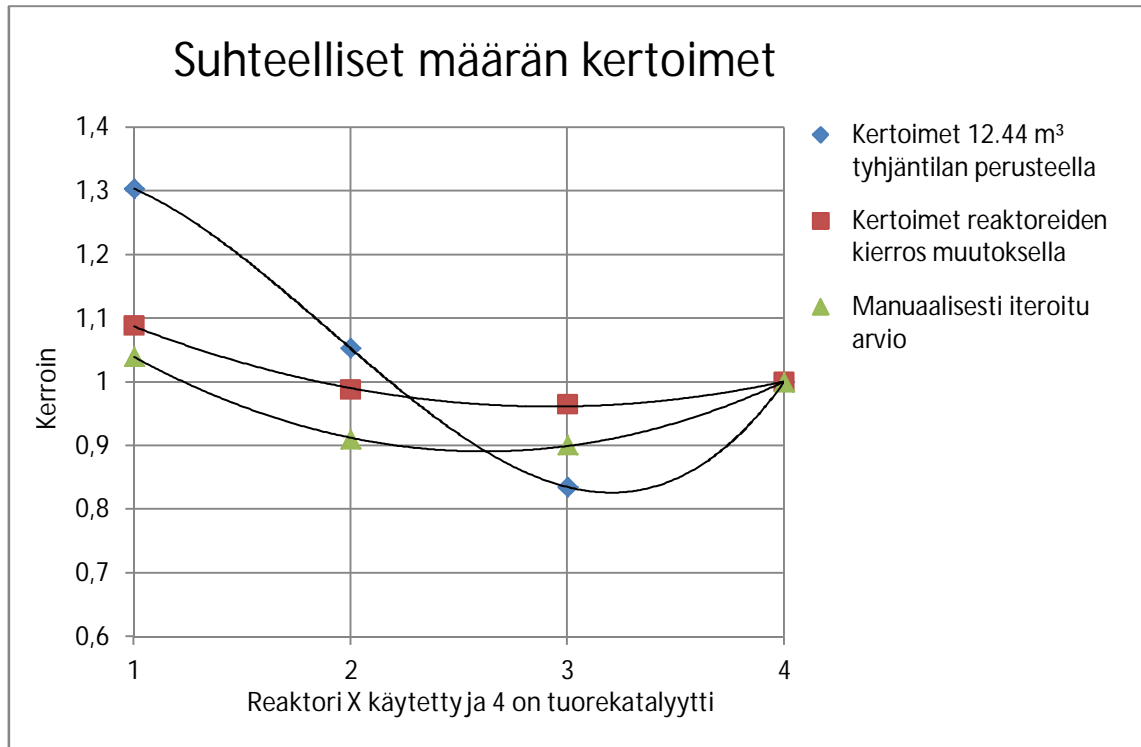


Kuva 28. Korkeapainesiirtosäiliön rakenne.

Tuoreen ja käytetyn katalyytin ominaisuudet ja massat ovat aivan erilaiset. Tuoreessa partikkelissa on kantaja-aine eli alumiinioksidi ja katalyyttiin valmistuksessa lisätyt metallit oksideina. Kolmosreaktoriin siirtyessä katalyytin metallioksidit rikittyvät ja pinnalle kertyy nopeasti hiiltä. Mitä kauemmin katalyytti viipyy prosessissa, sitä enemmän metalleja ja hiiltä se kerkiää keräämään. Metallimäärä suhteessa hiileen kasvaa katalyytin viipyessä reaktoreissa pidempään. Tämä pienentää katalyyttipartikkelin huokostilavuutta ja kasvattaa pintakerroksen päälle kertyvillä metalleilla ja hiilellä partikkelin kokoa. Lisäksi katalyyttipartikkelin mekaaninen kulumisen vaikuttaa partikkelin kokoon.

Reaktoreiden välillä katalyytin siirrossa olevaa tase eroa tutkittiin irtotiheyden pohjalta. Aiemminkin on jo havaittu, että jos käyttää katalyyttivalmistajan antamaa bulkkitiheyttä, ei tuorekatalyyttitase täsmää, vaan tuorekatalyyttisiiloon kertyy hiljalleen enemmän katalyyttiä kuin sieltä poistetaan. Tyypillisesti lastattaessa katalyyttiä öljyn avulla on irtotiheys ~95 % bulkkitiheydestä (CBD). Bulkkitiheys LCF-tuorekatalyytillä liikkuu yleisesti välillä 490–620 kg/m³, ja partikkelin kiintotiheys eli puristetun partikkelin tiheys on tyypillisesti välillä 1600–1800 kg/m³. [17, s. 19]

Päädettiin määrittämään kaikkien reaktoreiden käytetyn katalyytin ja tuorekatalyytin irtotiheys nesteessä, kokeessa nesteenä käytettiin vettä. Tämän kokeen tulokset antavat suuntaa, miten eri-ikäiset ja eri ominaisuudet omaavat katalyyttipartikkelit laskeutuvat ja pakkautuvat öljyn kanssa siirtomäärän tilavuutena ollessa sama. Tuloksista laskettiin irtotiheys, partikkelitiheys ja näistä edelleen katalyytin määriä massana ja tilavuutena siirtosäiliössä. Tuloksia käytettiin hyväksi ja määritettiin jokaisen reaktorin käytetyn katalyytin ja tuoreen ominaisuuksien perusteella suhteelliset kertoimet, jotka kuvaavat siirtyvän katalyytin todellista määrää. Mitä isompi luku on, sen enemmän katalyyttiä 12,44 m³ siirtosäiliössä sisältää verrattuna tuoreeseen katalyyttiin, jolle määrättiin kerroin yksi. Kuvassa 29 on selvennetty tätä ilmiötä graafisesti. Mukana on myös laskennallisesti määritetyt tase-erot reaktoreiden kierrosten muutosten perusteella samalta ajalta kuin määrityksissä käytetyt näytteet on otettu. Lisäksi samalle ajalle haettiin paras arvio todellisista kertoimista, jolla katalyytin invetaari Excel-työkalu laski parhaiten samalla ajanjaksolla.



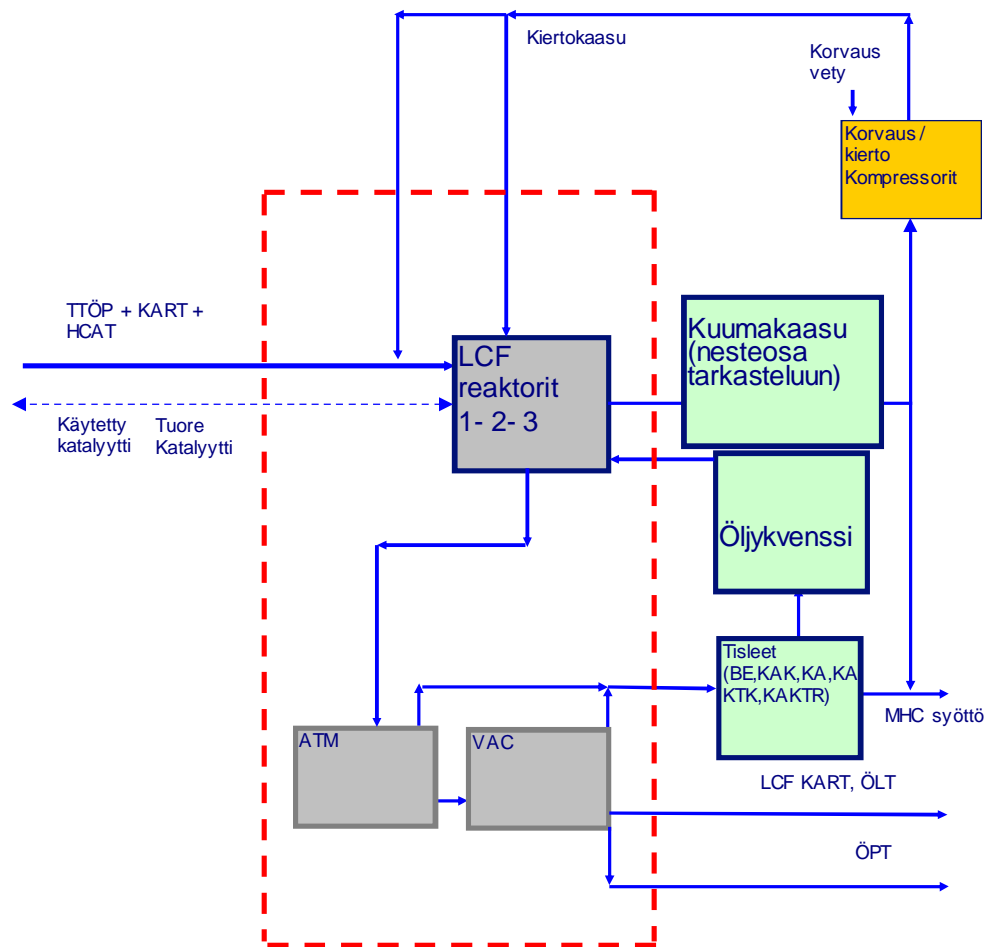
Kuva 29. Tuoreenkatalyytin ja reaktorinkatalyytin kerros.

Kuvassa 29 havaitaan selkeästi tarve automaattisesti päivitettäville kertoimille, jotka olisivat riippumattomia prosessin olosuhteista ja joilla voitaisiin tarkasti laskea katalyytin määrää reaktoreissa. Reaktoreiden kierrosten perusteella määritetyt kertoimet kertovat lyhyellä ajalla katalyytin määrän muutoksista, mutta niitä käytettäessä prosessin olosuhteiden muutokset vievät laskentaa harhaan, ja täten se ei enää kerro todellista määrää. Kumminkin nämä tyhjän tilan avulla luodut kertoimet eivät enää kerro todellista syytä. Mahdollisia syitä tähän voi olla esimerkiksi se, että näyte joudutaan pesemään, jolloin katalyyttipartikkelin pinnasta mahdollisesti esimerkiksi irtoaa hiiltä. Lisäksi analyysissä käytetty vesi ja katalyyttipartikkelit eivät vastaa prosessin olosuhteita ja ominaisuuksia.

11 Monimuuttuja-analyysillä katalyytin aktiivisuuteen vaikuttavat parametrit

Moni katalyytin aktiivisuuden parametri on teoriassa tiedossa, ja parametrit määräytyvät käytännössä valitun katalyyttityypin ja valmistajan mukaan. Prosessissa katalyytin aktiivisuuteen voidaan esimerkiksi vaikuttaa tiheämmällä vaihtofrekvenssillä. Jos halutaan optimoida katalyytin kulutusta kustannusmielessä, tulisi aktiivisuus pitää vain tar-

vittavalla tasolla. Päädyttiin analysoimaan käytetyn katalyytin ominaisuuksia ja prosessin suorituskyyä yhden vuoden aikajaksolla 1.11.2011 - 31.10.2012, jossa oli käytössä kahden eri valmistajan katalyyttiä, jolloin tuoreen katalyytinkin ominaisuudet olivat lähtökohtaisesti erilaisia ja suorituskyyyn piti muuttua. Lisäksi data sisälsi yhden lyhyen häiriön yksikössä. Tasealueeksi tarkastelulle määritettiin yksiköstä yksinkertaistetun kuvan 30 mukainen, taseen raja on merkitty punaisella.



Kuva 30. Monimuuttuja-analyysiin käytetyn yksikön taseen rajaus.

Muuttujat koottiin tulevista ja lähtevistä virroista, joista valittiin teorian pohjalta aktiivisuudesta kertovat muuttujat, jotka lueteltu kootusti alla taulukossa 4, ja kaikista muuttujista ja vasteista tarkempi lista liitteessä 2.

Taulukko 4. Muuttujien ja vasteiden analyysiin mukaan valitut ominaisuudet ja niiden yksiköt.

	Muuttujat/Vasteet	Yksiköt
Syötöt ja tuotteet	Määrät	t/h
	Tiheys	kg/m ³
	Rikki	%, ppm
	Sedimentti	w-%
Prosessi-muuttujat	Reaktorilämmöt	°C
	Eksotermi	°C
	Kiertokaasusyöttö	t/h
	Kiertokaasu moolipaino	g/mol
	Leijutuspumpun kierrokset	rpm
	560°C+ konversio	w-%
Katalyytti-muuttujat	Pinta-ala BET	m ² /g
	Huokostilavuus	cm ³ /g
	Keskimääräinen huokoshalkaisija	Å
	Metallit (V+Ni+Fe+Na)	Mol-%

Liitteessä 2 esitetyt muuttujat 2-43 määritettiin analyysiin selittäviksi muuttujiksi 1-42 ja vasteet 44-63 vasteiksi 1-20, muuttujan 1 ollessa aika, jota ei ollut PLS-regressiossa mukana.

Dataa analysoitiin PLS-regressiolla tekemällä eri malleja eripituisilla aikajaksoilla, ja mallin ulkopuolelle jätettiin eripituisia aikajaksoja dataa, jolla testattiin mallin kykyä ennustaa vasteiden muuttumista mallin alueen ulkopuolella. Analysoinnissa keskityttiin ÖPT-tuotteen sedimentin, tiheyden ja rikkipitoisuuden mallintamiseen, koska niillä on yksikön ajamisen kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia. Testijoukkoina käytettiin eripituisia aikajaksoja alusta ja lopusta ja haettiin vasteelle edustava selitysaste (R^2) ja arvioitiin silmäämääräisesti ennustuksen hyvyttä. Lisäksi analysoitavaa dataa analysoitiin pitämällä häiriö mukana datassa ja ottamalla se pois. Lähtödata koodattiin keskittämällä se vähentämällä keskiarvo ja jakamalla keskihajonnalla, jolloin data saatiin muotoon, josta ei pysty näkemään todellisia arvoja ja on hyödyksi riippuvuuksien etsinnässä.

11.1 Datatarkastelu

Koodattua dataa analysoitiin karkeasti luomalla muuttujista korrelaatiomatriisi, joka on esitetty liitteessä 3. Poimittiin selkeimmät korrelaatiokertoimet, joiden solujen taustat

on värjätty välein 1–0,9 lilalla, 0,9–0,8 punaisella, 0,8–0,7 oranssilla ja 0,7–0,6 keltaisella. Näitä tarkasteltiin piirtämällä niistä kuvaaja ja tarkasteltiin niiden järkevyyttä ja mahdollista korrelaation syytä. Suurimpia havaintoja on poimittu alle.

Reaktoreiden käytetyn katalyytin ominaisuuksien perusteella vallitsi katalyyttiteorian mukaisia riippuvuuksia, esimerkkinä näistä liitteessä 4 kuvat 1 ja 2, ensimmäisen ja toisen reaktorin pinta-ala (SA), joka korreloi huokostilavuuden (PV) kanssa. Huomattavaa liitteessä 4 kuvassa 3 on, että kolmannen reaktorin pinta-ala ei korreloi huokostilavuuden kanssa. Kahden eri tuoreen katalyytin mahdollinen vaikutus näkyy selkeimmin tässä. Kolmannen reaktorin ominaisuuksista selkein korrelaatio löytyy pinta-alan ja metallien (MD) kanssa liitteen 4 kuvasta 4.

Käytetyn katalyytin ja tuotteiden ominaisuuksien välillä selkein riippuvuus oli kolmannen reaktorin metallipitoisuuden ja atmosfäärisen tislauksen kevyen kaasuöljyn tiheyden kanssa, liitteen 4 kuvassa 5. Lisäksi ensimmäisen reaktorin pinta-alan ja huokostilavuuden kanssa oli hieman epälooginen korrelaatio atmosfäärisen tislauksen kevyen kaasuöljyn tiheyden kanssa, liitteen 4 kuvat 6 ja 7. Syyksi voisi olettaa kahden erityyppisen katalyytin käytön, josta ilmiö johtuu, eikä niinkään, että se kertoisi katalyytin kunnosta, koska korrelaatio ei täsmää teoriaan. Kolmannen reaktorin huokostilavuus vaikutti selkeästi pohjatuotteen rikkiin, kuten liitteessä 4 kuvassa 8 huomataan, ja teoria luvuissa 4.2.3 ja 4.3 tukee tätä, koska huokostilavuus kasvattaa aktiivista pinta-alaa ja tämä on rikinpoiston kannalta tärkeä ominaisuus.

Yksikön pohjatuotteen rikin ja sedimentin kanssa parhaiten korreloi katalyyttien ominaisuuksia tarkasteltaessa kolmosreaktorin ja kakkosreaktorin huokostilavuus ja kolmosreaktorin katalyytin keskimääräinen huokoshalkaisija. Pohjatuotteen tiheyden kanssa korreloivat ykkösreaktorin katalyytin pinta-ala ja huokostilavuus. Kaikki nämä on esitetty liitteessä 4 kuvissa 9–16. Pääasiallinen syy korrelaatioon on sama kuin edellisessä luvussa esitetty.

Loput korrelaatioista johtuvat enemmänkin tavasta, jolla prosessia ajetaan, esimerkkinä siis reaktorilämmöt, kuumakaasumäärä ja pohjatuotteen tiheys, joilla on osittaista korrelaatiota, ja tuotteen ominaisuuksien kulkemisesta yhdessä, esimerkkinä atmosfäärisen tislauksen kaasuöljyn tiheys ja rikki. Niitä ei siis kannata tarkemmin analysoida.

11.2 ÖPT:n sedimentin mallinnus

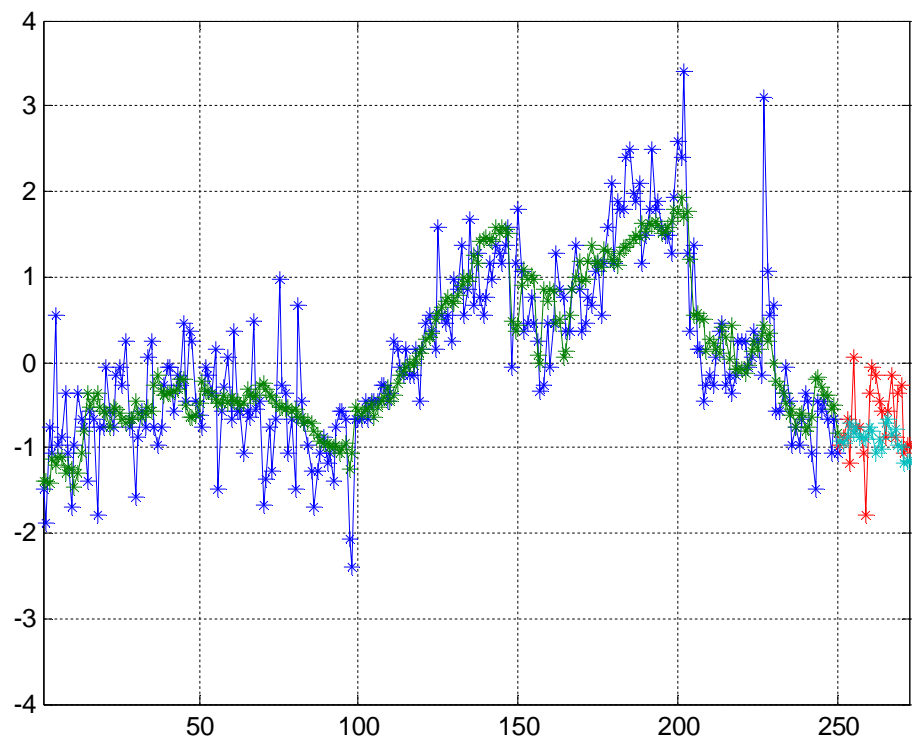
Pohjasedimenttiin merkittävästi vaikuttavia muuttujia haettiin PLS-regressiolla. Pääasiallisesti työssä keskityttiin katalyytin ominaisuuksien vaikutukseen, ja sen perusteella tarkasteltiin mallien hyvyttä. Ei pyritty löytämään ilmiselviä selittäviä muuttujia kuten reaktorilämpötilaa ja konversiota, joilla on todettu teoriassa ja käytännössä merkittävin vaikutus.

Mallien korrelaatiokerroin oli parhaimmillaan välillä 65–75 ja muuttujia kannatti valita välillä 4–7. Suuremmilla muuttujamäärillä ei malliin tullut merkittävää parannusta, mutta ennustus parani. Lisäksi havaittiin, että tarkastelujaksoon osunut prosessihäiriö kannatti jättää pois mallista, mutta sillä ei ollut merkittävää vaikutusta, joten tulevaisuudessa tarkasteluissa data ei sisällä häiriön antamaa dataa.

Merkittävin muuttuja oli kakkosreaktorin katalyytin pinta-ala, joka oli valittu mukaan ensimmäisenä jokaisessa mallissa. Monissa malleissa oli ensimmäisen ja kolmannen reaktorin leijutuspumppun kierrokset ja kolmannen reaktorin eksotermi myös mukana.

Mallin sisällä ennustus toimi kohtalaisesti huomioon ottaen, että sedimenttianalyysillä on normaalisti jo suuri heilunta. Mallin testaamisella huomattiin, että se pystyi ennustamaan kohtuullisen hyvin vain 20–30 vrk ajan jakson ja vain tietyissä kohtaa. Suurempia muutoksia, kuten lämpötilasta ja konversiosta johtuvia, malli ei osannut ennustaa, jos ne olivat mallijakson ulkopuolella.

Esimerkkinä alla seitsemän muuttujan malli sedimentille, jossa kuvassa 31 malli ajan jaksolle 1–250 vrk. Testijaksona kuvassa 31 toimii sen jälkeen tulevat 22 vrk. Siniset edustavat todellisia havaintoja ja vihreät mallin sovitusta, punaiset havaintoja testijakson ajalla ja turkoosi mallin ennustusta. Testijakso on myös liitteessä 5 erillisenä kuvaajana.



Kuva 31. Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

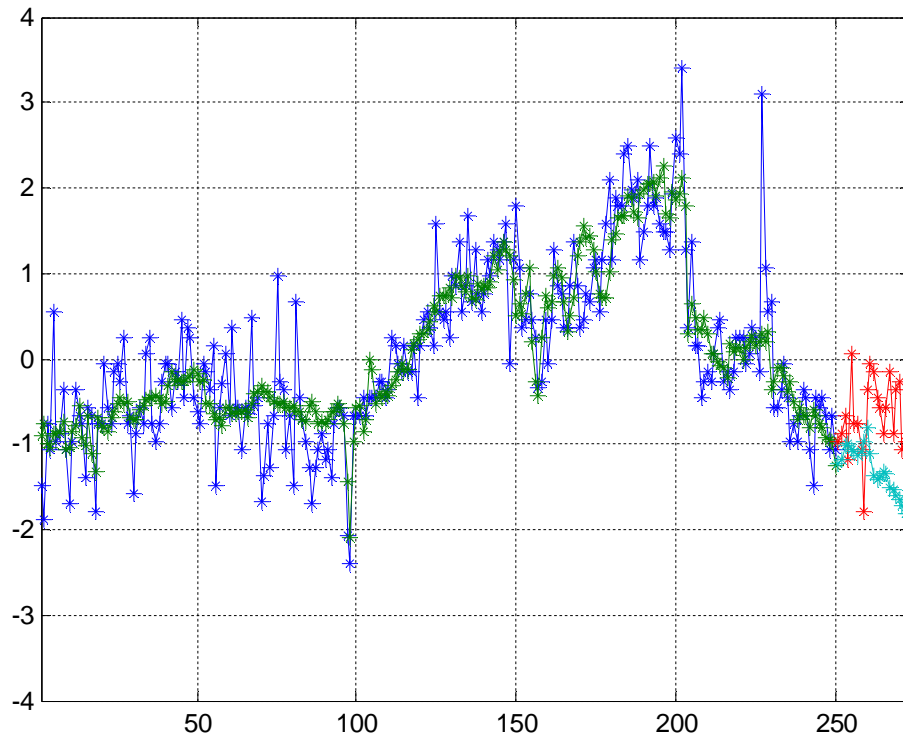
Kyseisen mallin korrelaatio kerroin oli 68,9, ja siinä oli mukana 7 muuttujaa, jotka lueteltu alla merkittävyyssjärjestyksessä ja niiden regressio kertoimet suluissa.

Mallin muuttujat

- Toisen reaktorin katalyytin pinta-ala (0,87)
- Kiertokaasun määrän syöttö ensimmäiseen reaktoriin (0,68)
- Toisen reaktorin lämpötila (0,45)
- Kuumakaasu tuotteen määrä (-0,20)
- Kolmannen reaktorin eksotermi (0,14)
- ÖLT-tuotteen määrä (-0,18)
- LCFKART-tuotteen määrä (-0,16)

Liitteessä 6 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet (b), niiden keskiha-jonta, t-arvot ja p-arvot. Myös on lueteltu 12 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumula-tiivinen Q^2 . Liitteessä 5 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Dataa tarkasteltiin myös ottamalla yhdysvaikutukset mukaan, ja se paransi yleensä korrelaatiokerrointa, tässä tapauksessa se oli 73,7. Alla kuvassa 32 aiemmin käsitelty ajan jakson malli ja testi yhdysvaikutuksilla. Muuttujien määrä oli sama ja ne on lueteltu kuvien jälkeen. Testijakso on myös liitteessä 7 erillisenä kuvaajana.



Kuva 32. . Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

Yhdysvaikutusmallin muuttujat

- Toisen reaktorin katalyytin pinta-ala (1,03)
- Kolmannen reaktorin huokostilavuuden ja ensimmäisen reaktorin keskimääräisen huokoskoon yhdysvaikutus (0,18)
- ÖPT-tuotteen määrä (0,51)
- Kolmannen reaktorin lämpötilan ja kuumakaasu tuotteen määrän yhdysvaikutus (-0,57)
- Toisen reaktorin öljykvenssin määrän ja TTÖP-syötön tiheyden yhdysvaikutus (0,28)

- Kuumakaasutuotteen määrän ja ÖLT-tuotteen määrän yhdysvaikutus (-0,25)
- Toisen reaktorin katalyytin huokostilavuus (0,15)

Liitteessä 8 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet, niiden keskihajonta, t-arvot ja p-arvot. Myös on lueteltu 12 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumulatiivinen Q^2 . Liitteessä 7 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Liitteessä 17 on esitetty kaikki yhdysvaikutukset taulukoituna muuttujanumeroinnilla, samat muuttujat pätevät myös tiheyden ja rikin yhdysvaikutusmalleissa.

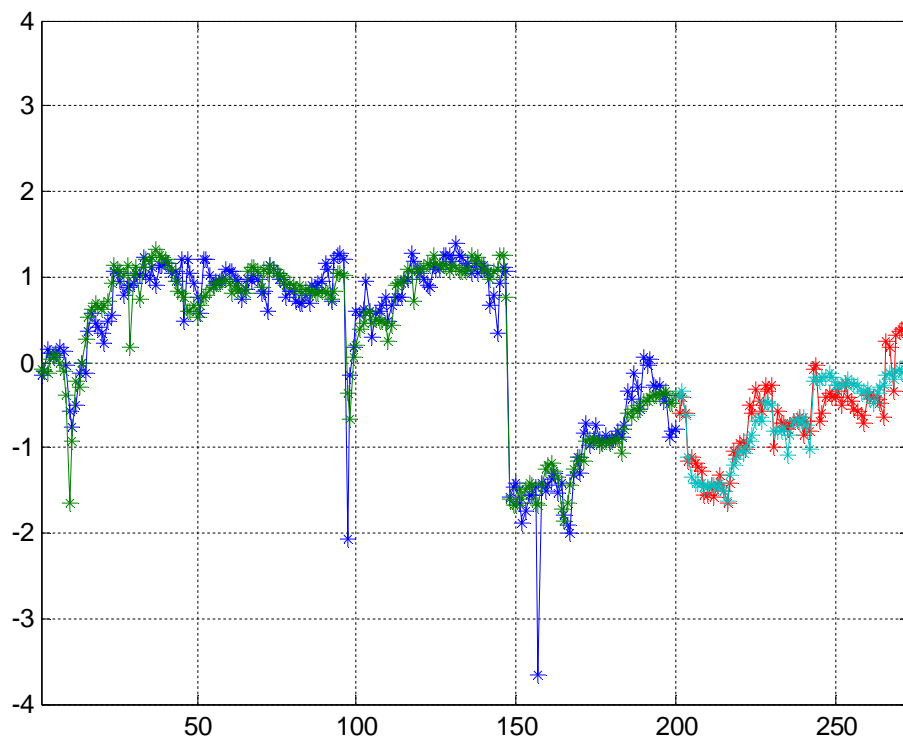
11.3 ÖPT:n tiheyden mallinnus

Pohjatuotteen tiheydellä on vaikutusta öljyn stabiilisuuteen kuten luvussa 2.2 kuvattu. Tämän vuoksi analysoitiin vaikuttavia muuttujia vastaavalla tavalla kuin ÖPT-sedimenttiä.

Mallin korrelaatiokerroin liikkui yleisesti välillä 90 ja 93. Tiheyden ennustus toimi yleisesti pidempään kuin sedimentillä, jopa 70–80 päivää eteenpäin, minkä jälkeen loppupäässä ennustus alkoi karata omaan suuntaan. Muuttujien määräksi kannatti valita neljän ja kuuden muuttujan välillä. Yleisesti neljällä muuttujalla saavutettiin jo korrelaatiokertoimeksi yli 90.

Merkittävin muuttuja ÖPT-tuotteen tiheyden kannalta oli kolmosreaktorin kierrätyspumpun kierrokset, joka oli käytännössä aina valittuna merkittävimpänä. Muita yleisesti viiden merkittävimmän muuttujan joukossa olijoita olivat kolmosreaktorin eksotermi, ensimmäisen reaktorin katalyytin pinta-ala, tuoresyötön rikkipitoisuus ja kolmosreaktorin vety- ja öljykvenssin määrät.

Esimerkkinä viiden muuttujan malli tiheydelle, jossa malli kuvassa 33 ajan jaksolle 1–200 vrk. Testi jaksona kuvassa 33 toimii sen jälkeen tulevat 72 vrk. Siniset edustavat todellisia havaintoja ja vihreät mallin ennustusta. Testijakso on myös liitteessä 9 erillisenä kuvaajana.



Kuva 33. Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

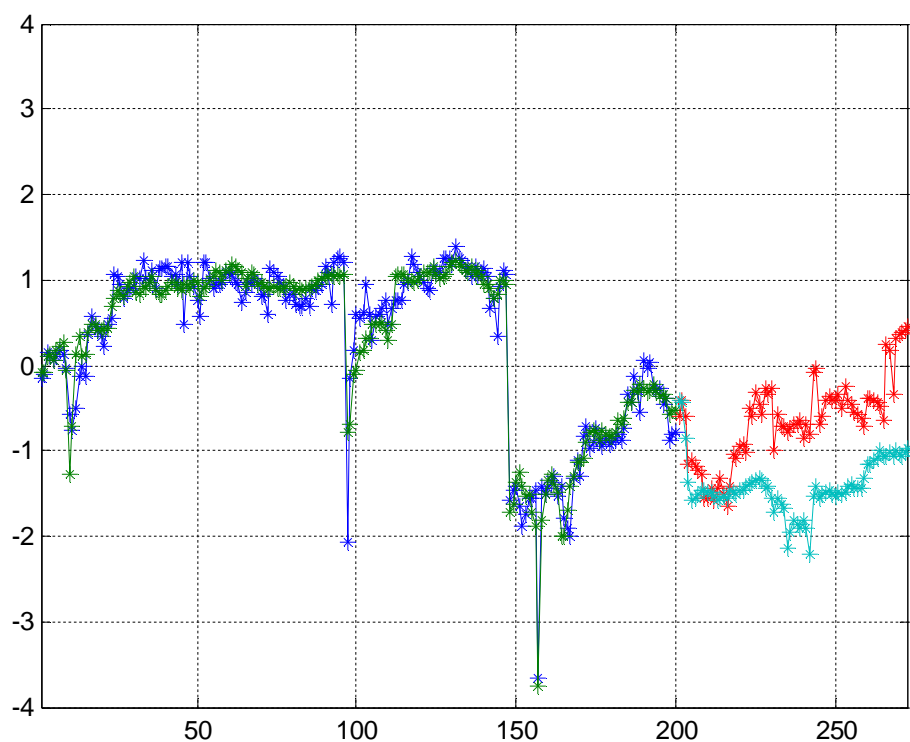
Kyseisen mallin korrelaatiokerroin oli 90,1 ja siinä oli mukana 5 muuttujaa, jotka lueteltu alla merkittävyyssjestyksessä ja niiden regressiokertoimet suluissa.

Mallin muuttujat

- Kolmannen reaktorin leijutuspumpun kierrokset (0,93)
- Kolmannen reaktorin eksotermi (0,18)
- Ensimmäisen reaktorin katalyytin pinta-ala (-0,26)
- Tuoresyötön rikkipitoisuus (0,18)
- Kolmannen reaktorin öljykvenssin määrä (-0,48)

Liitteessä 10 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet, niiden keskihajonta, t-arvot ja p-arvot. Myös on lueteltu 12 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumulatiivinen Q^2 . Liitteessä 9 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Dataa tarkasteltiin myös ottamalla yhdysvaikutukset mukaan, ja se paransi yleensä korrelaatiokerrointa, tässä tapauksessa se oli 94,1. Kuvassa 34 on aiemmin jo käsitellyn ajanjakson malli ja testi yhdysvaikutuksilla. Muuttujien määrä oli sama, ja ne lueteltu kuvien jälkeen ja regressiokertoimet perässä suluissa. Yhdysvaikutuksilla tiheyden ennustus ei toiminut kunnolla edes lyhyemmillä aikajaksoilla, keskimääräinen suunta pysyi samana, mutta jokin mallista pois oleva vaikutus näkyi todellisissa arvoissa eikä siksi testijaksolla ennustus toiminut. Testijakso on myös liitteessä 11 erillisenä kuvaajana.



Kuva 34. Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

Yhdysvaikutusmallin muuttujat

- Kolmannen reaktorin leijutuspumpun kierrokset (1,14)
- Toisen reaktorin öljykvenssin määrän ja öljykvenssin rikkipitoisuuden yhdysvaikutus (0,10)
- Toisen reaktorin katalyytin huokostilavuuden ja toisen reaktorin lämpötilan yhdysvaikutus (0,22)

- Ensimmäisen ja kolmannen reaktorin eksotermin yhdysvaikutus (-0,12)
- Ensimmäisen reaktorin katalyytin keskimääräisen huokoshalkaisijan ja kolmannen reaktorin öljykvenssin määrän yhdysvaikutus (0,23)

Liitteessä 12 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet, niiden keskihajonta, t-arvot ja p-arvot. Myös on lueteltu 12 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumulatiivinen Q^2 . Liitteessä 11 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

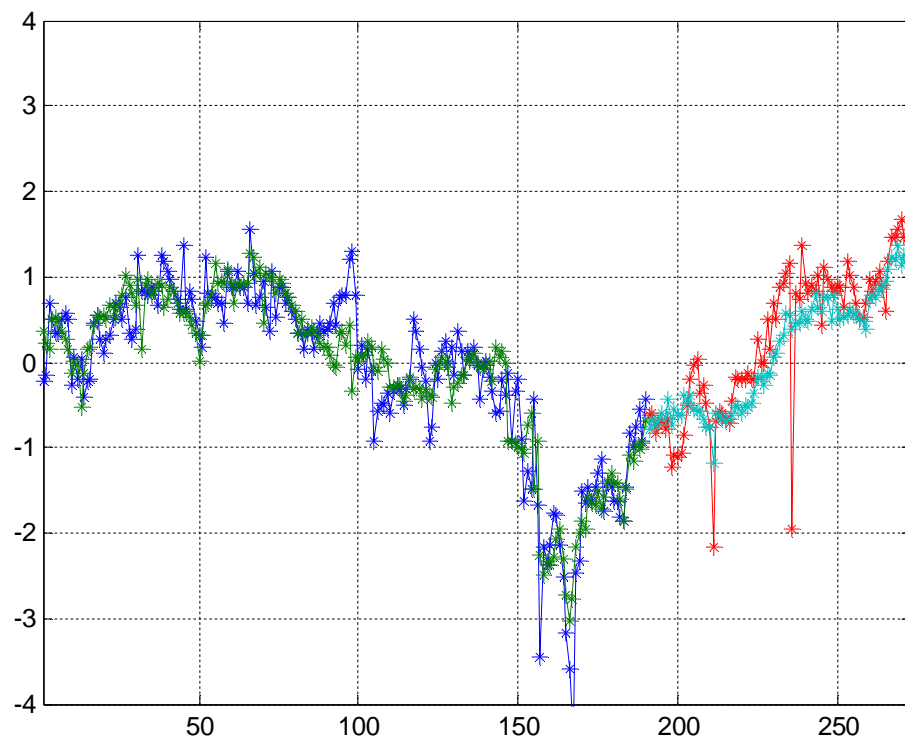
11.4 ÖPT:n rikin mallinnus

Syötön rikki pitoisuudella on vaikutusta pohjaöljyn stabiilisuuteen yksikössä [27; 28, s. 14]. Tämän vuoksi analysoitiin pohjatuotteen rikkipitoisuuteen vaikuttavia muuttujia vastaavalla tavalla kuin ÖPT-sedimenttiä.

Mallin korrelaatiokerroin liikkui yleisesti välillä 80 ja 86. Rikin ennustus toimi yleisesti pidempään kuin sedimentillä, jopa 90 päivää eteenpäin. Muuttujia kannatti valita 4–8 väliltä. Yleisesti neljällä muuttujalla saavutettiin korrelaatiokertoimeksi yli 80.

Merkittävin muuttuja oli kolmosreaktorin käytetyn katalyytin huokostilavuus, joka oli käytännössä aina valittuna merkittävimpanä. Muita yleisesti neljän merkittävimmän muuttujan joukossa oljoita olivat kolmosreaktorin eksotermi, ensimmäisen reaktorin katalyytin pinta-ala, reaktoreiden ÖPT-konversio ja ensimmäisen reaktorin lämpötila.

Esimerkkinä alla viiden muuttujan malli rikille, jossa malli kuvassa 35 ajanjaksolle 1-190 vrk ja testijaksona kuvassa 35 toimii sen jälkeen tulevat 82 vrk. Siniset edustavat todellisia havaintoja ja vihreät mallin ennustusta. Pelkkä testijakson kuvaaja on tarkempaan liitteessä 13.



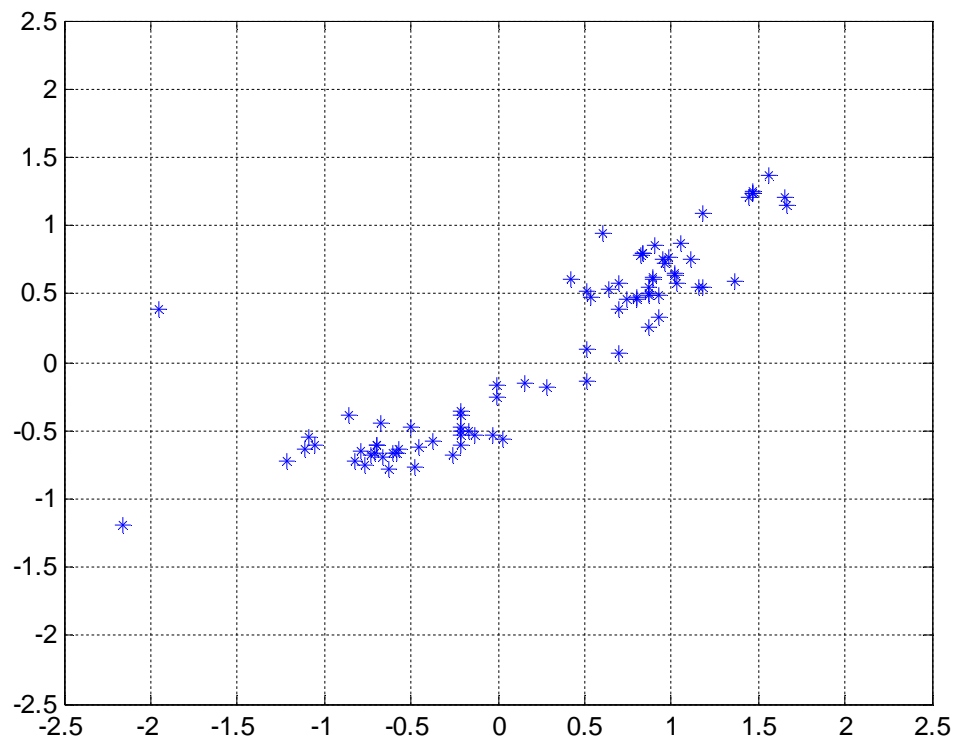
Kuva 35. Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

Kyseisen mallin korrelaatiokerroin oli 84,9, ja siinä oli mukana 5 muuttujaa, jotka on lueteltu alla merkittävyyssjärjestyksessä ja niiden regressiokertoimet suluissa.

Mallin muuttujat

- Kolmannen reaktorin katalyytin huokostilavuus (-0,52)
- Ensimmäisen reaktorin katalyytin pinta-ala (-0,40)
- Kolmannen reaktorin eksotermi (0,28)
- ÖPT-konversio (0,27)
- Ensimmäisen reaktorin lämpötila (-0,34)

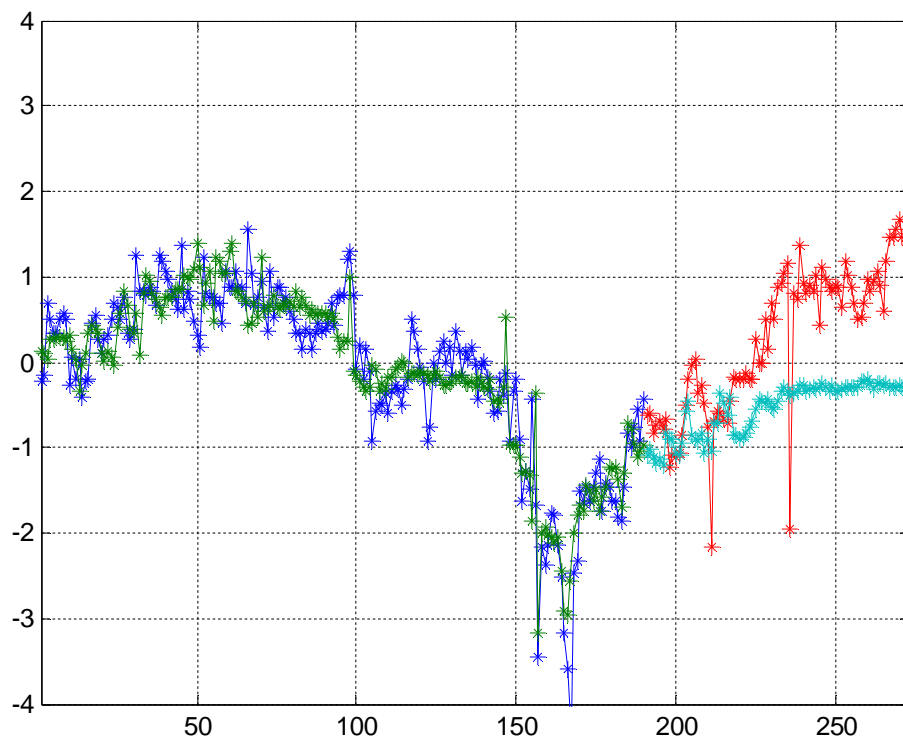
Rikin ennustus oli parhaimmalla tasolla, joka kuvassa 35 jo nähtiin, lisäksi alla kuvassa 36 graafisesti havainnot x-akselilla ja ennustus y-akselilla rikille testijaksolta.



Kuva 36. Rikin mallin ennustus on esitetty havaintojen funktiona.

Liitteessä 14 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet, niiden keskihajonta, t-arvot ja p-arvot. Myös on lueteltu 14 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumulatiivinen Q^2 . Liitteessä 13 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Dataa tarkasteltiin myös yhdysvaikutuksilla, ja korrelaatiokerroin pysytteli samalla tasolla kuin pelkillä muuttujilla. Mallin ennustaminen ei toiminut käytännössä millään tasolla mallin ulkopuolisella testijaksolla. Ensimmäiseksi muuttujaksi oli edelleen aina valittuna kolmos reaktorin katalyytin huokostilavuus. Kuvassa 37 selvennetty graafisesti ennustus, ennustuksen pituudella tai valittujen muuttujien määrällä ei ollut merkittävää vaikutusta ennustukseen.



Kuva 37. Siniset ja punaiset ovat mitattuja arvoja, vihreät sovitettuja ja turkoosi mallin ennustus.

Liitteessä 16 on taulukossa annettu tarkemmat regressiokertoimet, niiden keskihajonta, t-arvot ja p-arvot, myös on lueteltu 16 merkittävintä muuttujaa ja mallin kumulatiivinen Q^2 . Liitteessä 15 lisäksi on residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

11.5 Monimuuttuja-analyysin tulosten yhteenveto

Tarkastelemalla dataa karkeasti huomasi selkeitä riippuvuuksia katalyytin ja tuotteiden ominaisuuksien välillä. Vastaavia riippuvuuksia kannattaa jatkossakin tarkastella, jolloin voisi päästä paremmin kiinni riittävällä tarkkuudella optimaaliseen katalyytin annostelu-suhteeseen. Lisäksi samalta pohjalta kannattaisi tarkastella lisää jo olemassa olevaa prosessin dataa, jolloin voisi helposti päästä kiinni tärkeimpiin muuttujiin yksikön kannalta.

Sedimentin mallintaminen PLS-regressiolla osoittautui yhdeksi tavaksi selvittää tärkeitä muuttujia sedimentin kannalta. Tulevaisuuden sedimenttitason ennustamiseen se ei juurikaan kyennyt. Ne muuttujat, jotka olivat analyysin perusteella merkittäviä, eivät

tukeneet täysin teoriaa ja aiempaa kokemuseräistä tietoa. Esimerkkinä voidaan pitää kiertokaasun syöttömäärää, joka lisättynä nostaa pohjan sedimenttiä. Kumminkin asiaa kannattaisi jatkossa tutkia lisää. Voisiko esimerkiksi kiertokaasua olla liiaksi, jolloin sen lisääminen ei enää hyödytä, vaan negatiivisena vaikutuksena kaasun tilavuusosuus reaktorissa kasvaa ja samaan konversioon tarvitaan korkeampi lämpötila, jolloin sedimentti nousee? Katalyytin ominaisuuksien regressiokertoimet kertoivat vain toisen tuorekatalyytin vaikutuksesta eikä niinkään käytetyn katalyytin aktiivisuudesta. Teoriaa tukevat muuttujat olivat kuumakaasu, ÖLT- ja KART-tuotteiden määrät, joilla on todettu olevan epästabiloiva vaikutus pohjan sedimentin liukoisuuteen.

Tiheyden mallinnuksessa tärkein muuttuja oli molemmissa malleissa kolmannen reaktorin kierrokset, joiden noustessa tiheys nousee. Korkeammilla kierroksilla katalyytin määrä on alhaisempi ja teoriassa aktiivisuuskin alenee. Tällöin asfalteenijakeen, jolla on korkeampi tiheys, vedytys vähenee ja radikaalien polymeroituminen lisääntyy. Kolmannen reaktorin syötön ollessa raskainta sisältäen eniten asfalteeniä tällä ilmiöllä on mahdollisesti merkittävä vaikutus pohjan tiheyteen. Vastaavaan ilmiöön vastaa kolmannen reaktorin eksotermi nousu, jolloin aktiivisuudenkin oletetaan mahdollisesti olevan korkeampi. Nousu aiheuttaa pohjan tiheyden laskua, joka tukee myös edellä olevaa teoriaa. Ensimmäisen reaktorin katalyytin pinta-alan nousu alensi pohjan tiheyttä, joka kertoo paremmasta vedytys aktiivisuudesta. Tuoresyötön rikkipitoisuuden nousu johtaa korkeampaan pohjan tiheyteen. Tämä voi johtua siitä, että rikinpoistoreaktiot kilpailevat krakattujen tuotteiden vedytyspaikoista, tai se voi olla vain pelkästään merkki siitä, että raskaampi syöttö kulkee yleensä korkeamman rikin pitoisuuden kanssa yhdessä.

Rikin mallinnuksessa oli selkeästi nähtävissä katalyytin ominaisuuksien vaikutus pohjatuotteen rikkipitoisuuteen. Huokostilavuuden ja pinta-alan noustessa pohjan rikkipitoisuus laskee. Kolmannen reaktorin eksotermi nousun havaittiin nostavan pohjan rikkipitoisuutta, ainoana syynä tähän voisi nähdä aiempien reaktoreiden huonomman rikinpoistokyvyn, joka nostaa kolmannen reaktorin syötön rikkipitoisuutta aiheuttaen tämän korrelaation. Lämpötilan noston alentava vaikutus rikkiin on selvä teoriassakin. ÖPT-konversion nostolla on mallin mukaan rikkipitoisuutta nostava vaikutus, yhtenä syynä tähän voi mahdollisesti olla se, että kyseiset reaktiot kilpailevat osittain samasta vedy-

tysaktiivisuudesta. Katalyytin selektiivisyys siis muuttuu mahdollisesti konversion funktiona.

12 Yhteenveto ja jatkotoimenpide ehdotukset

Työssä selvitettiin nykyisten TL4:n tuotannon käyttämien LCF-reaktoreiden katalyytin määrän ja aktiivisuuden seurantatyökalujen kehittämistä tarkemmaksi ja automaattisemmaksi. Tavoitteena oli määrittää katalyyttinäytteiden tulosten perusteella laskettavat kertoimet katalyytti-inventaarin taselaskentaa varten. Kertoimet saatiin määritettyä, mutta ne eivät kuvanneet todellista ilmiötä niin, että niitä olisi voinut käyttää laskennassa, koska työkalun tarkkuus ja antama informaatio pohjautuu kertoimiin. Tämän vuoksi luovuttiin sen jatkokehityksestä, koska nähtiin, että sen käyttö turhan "kiva tietää" -informaation vuoksi on vain raskasta ja tuotannolta aikaa vievää.

Katalyytin lisäysmäärän optimoinnin kannalta tärkein parametri CAR on ollut saatavissa edellä mainitulla työkalulla menneenä informaationa. Tämän pohjalta luotiin automaatiojärjestelmään jalostamon teknisen palvelun avustuksella automaattinen laskenta tällä muuttujalle. Laskennan toimivuutta ei päästy testaamaan, mutta menneellä datalla sen laskeminen onnistui. CAR-laskenta otetaan käyttöön kesän 2013 aikana, kun resurssit sen sallivat. Automaattisen laskennan luonti mahdollistaa katalyytin lisäysmäärän optimoinnin päivätasolla, kun aiemmin säätö on pohjautunut käytetyn katalyytin näytteiden antamaan informaatioon. Säätö ja optimointi on tässä tapauksessa myöhäistä, ja tilanne voi olla muuttunut, jolloin katalyytin lisäysmäärää voidaan muuttaa jopa väärään suuntaan.

Työssä kehitettiin teoriaan pohjautuen katalyytille aktiivisuustasolaskenta. Laskenta ottaa huomioon syötössä tapahtuvat muutokset, katalyytin metallienpoiston tason ja katalyytin lisäyssuhteen. Tuloksen se antaa helposti ymmärrettävän luvun, jonka perusteella voidaan säätää katalyytin annostelua eri ajotilanteissa, esimerkiksi jos syöttötaso muuttuu tai laatu muuttuu. Laskentaa ei päästy testaamaan automaattisena laskentana automaatiojärjestelmässä, koska se vaati CAR-laskennan olemista automaattisena. Laskennan toimivuus testattiin yksikön menneellä datalla, ja se näytti toimivan. Laskenta kannattaa ottaa seurantaan ja käytetyn katalyytin tulosten perusteella säätää laskennan tarvitsemat vakiotasot halutulle tasolle.

Katalyytin aktiivisuuden ja selektiivisyyden vaikutusta tuotteiden laatuun tutkittiin PLS-regressiolla. Analyysissä pyrittiin selvittämään, mitkä prosessimuuttujat ja katalyyttiominaisuudet vaikuttivat tuotteiden laatuun kahdella erityyppisellä katalyytillä. Tarkoituksena oli löytää tärkeimmät syyt tuotteiden ominaisuuksien muutoksiin, jotta saataisiin vahvistusta näkemykseen, mikä aiheutti muutoksen. Analyysissä saatiin vahvistusta jo olemassa oleville olettamuksille siitä, että toinen tuorekatalyytti toimii huommin ja tuotteiden laatumuutokset johtuivat todennäköisesti siitä, että selkeimpiä merkittäviä muuttujia olivat katalyytin ominaisuudet eikä prosessimuuttujat. Katalyytin määrästä kertovat muuttujat vaikuttivat ÖPT-tiheyteen, joten tarkemman informaation saamiseksi kannattaisi tehdä lisää analysointia, miten paljon katalyyttiä reaktorissa kannattaa olla, erityisesti viimeisessä reaktorissa, jossa se oli merkittävästi mukana vaikuttamassa pohjan tiheyteen.

Työssä kehitettyjen automaattisten laskentojen hyödyntämistä jatkossa kannattaa tarkastella käytännössä. Tarpeellista olisi määrittää haluttu aktiivisuustaso katalyytille, jotta sen kustannuksia voidaan optimoida. Lisäksi vaaditaan nykyisten katalyytin lisäysperiaatteiden muuttamista, jotta voidaan täysin hyödyntää niiden hyötyä esimerkiksi taloudellisesti.

Katalyytin määrän pitämiseksi tasaisena reaktoreissa tulisi harkita sekvenssin automaattisesti ajaman saman tilavuisen katalyyttimäärän optimointia esimerkiksi päiväkohtaisesti. Reaktorista siis tulisi ottaa vähemmän ulos katalyyttiä, jos määrä pienenee. Tämä voitaisiin toteuttaa manipuloimalla sekvenssiä luulemaan, että riittävä määrä on tullut reaktorista ulos. Lisäksi kannattaisi miettiä tämän tekeminen mahdollisesti automaattiseksi esimerkiksi lisäämällä sekvenssiin lisävalinnan ehdoksi riittävälle katalyyttimäärälle reaktorin kierroksista. Tällä saavutettaisiin yksikössä tasaisempi konversio ja kappaleessa 10 kuvattu muutos reaktoreiden katalyytin määrässä pienenesi. Inventaari- siirtojen tarve lisäksi mahdollisesti loppuisi, jolloin yksikön suorituskyky olisi tasaisempi.

Lähteet

- 1 Heidi Österholm. 2011. Haldor Topsoe comments-hho.ppt. Neste Oil Oyj.
- 2 Per Zeuten. 2010. Haldor Topsoe Catalyst Selection.ppt. Esitysmateriaali.
- 3 Pohjaöljy-yksikön käyttökirja. 2007. Luku 8 LCF ja MHC Katalyytti.
- 4 Kari Jansson, Esko Karvinen, Anna Karvo Sören Sundblom, Heidi Österholm. 2012. Final report PL4 catalysts 2011. Neste Oil Oyj
- 5 Shin-ichi Inoue, Sachio Asaoka and Munekazu Nakamura. 1998. Recent trends of industrial catalyst for resid hydroprocessing in Japan. Catalysis Surveys from Japan 2. s.87-97. Springer E-Book. Chemistry and material Science.
- 6 Mario Baldassari/Nash gupta. 2005. LC-FINING Supervisory Training Course. Esitysmateriaali.
- 7 Martti Ruskoaho. 2010. Prosessin yleiskuvaus. OQD-ohje.
- 8 Riitta Vuorenmaa. 2010. BET-pinta-alan, huokoisuuden ja huokosjakauman määrittäminen kiinteistä näytteistä. OQD-4443. Menetelmäohje. Laatujärjestelmä.
- 9 Helena Leuku. 2007. Metallipitoisuuksien määrittäminen katalyyteistä röntgenfluoresenssispektrometrillä (sulamenetelmä). OQD-282. Menetelmäohje. Laatujärjestelmä
- 10 M. Absi-Halabi & A. Stanislaus. 1996. Effect of Process Conditions and Catalyst properties on Catalyst Deactivation in residue Hydroprocessing. Chapter 17. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washinton, DC.
- 11 A. Marafi, A. Hauser & A. Stanislaus. 2006. Atmospheric Residue Desulfurisation Process for Residual oil Upgrading: An investigation of the Effect of Catalyst Type and Operating Severity on Product Oil Quality. Energy & Fuels 20. 1145-1149. American Chemical Society.

- 12 Porvoon jalostamo. Neste Oil Oyj. Kotisivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,12271,12280>>. Luettu 12.11.2012. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,163>>. Luettu 12.11.2012.
- 13 Oili. Neste Oil:n käyttämä laboratoriojärjestelmä.
- 14 Kari Virta. 2005. Säättöjen toimintakuvaus TL4, Pohjaöljy-yksikkö, LCF.
- 15 Soren Sundblom. 2012. LCF Spent Catalyst Analysis. Esitys materiaali.
- 16 Anne Söderlund. 2010. Katalyytin tilavuuspaino (irtotiheys). OOD-2633. Mentelmä-ohje. Laatujärjestelmä.
- 17 Martti Ruskoaho. 2007. Pohjaöljy-yksikön Käyttökäsikirja. Luku 1 Prosessikuvaus.
- 18 Heidi Österholm. 2010. Resid hydrogenation catalyst – literature review. Research Report.
- 19 Speight, James G. 2007. Enhanced Oil Recovery Handbook : A Guide to Heavy Oil. Gulf Publishing Company. Houston, TX, USA.
- 20 Ancheyta, J. 2011. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. Wiley. Hoboken, NJ, USA.
- 21 Scott Sayles and Jim Bailor. 2005. Catalyst addition in ebullated-bed units. PTQ Q2 2005. <<http://www.digitalrefining.com/article/1000194>>.
- 22 M.A. Callejas, M.T. Martínez, J.L.G Fierro, C. Rial, J.M. Jiménez-Mateos, F.J. Gómez-García. 2001. Structural and morphological study of metal deposition on an aged hydrotreating catalyst. Applied Catalysis A: General 220.
- 23 Paul Geladi and Bruce R.Kowalski. 1986. Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta, 185.

24 Teppo-Heikki saari. 2008. PLS-Regressio kemometrian kalibrointi ongelmassa. Sovelletun matematiikan erikoistyöt. TKK.

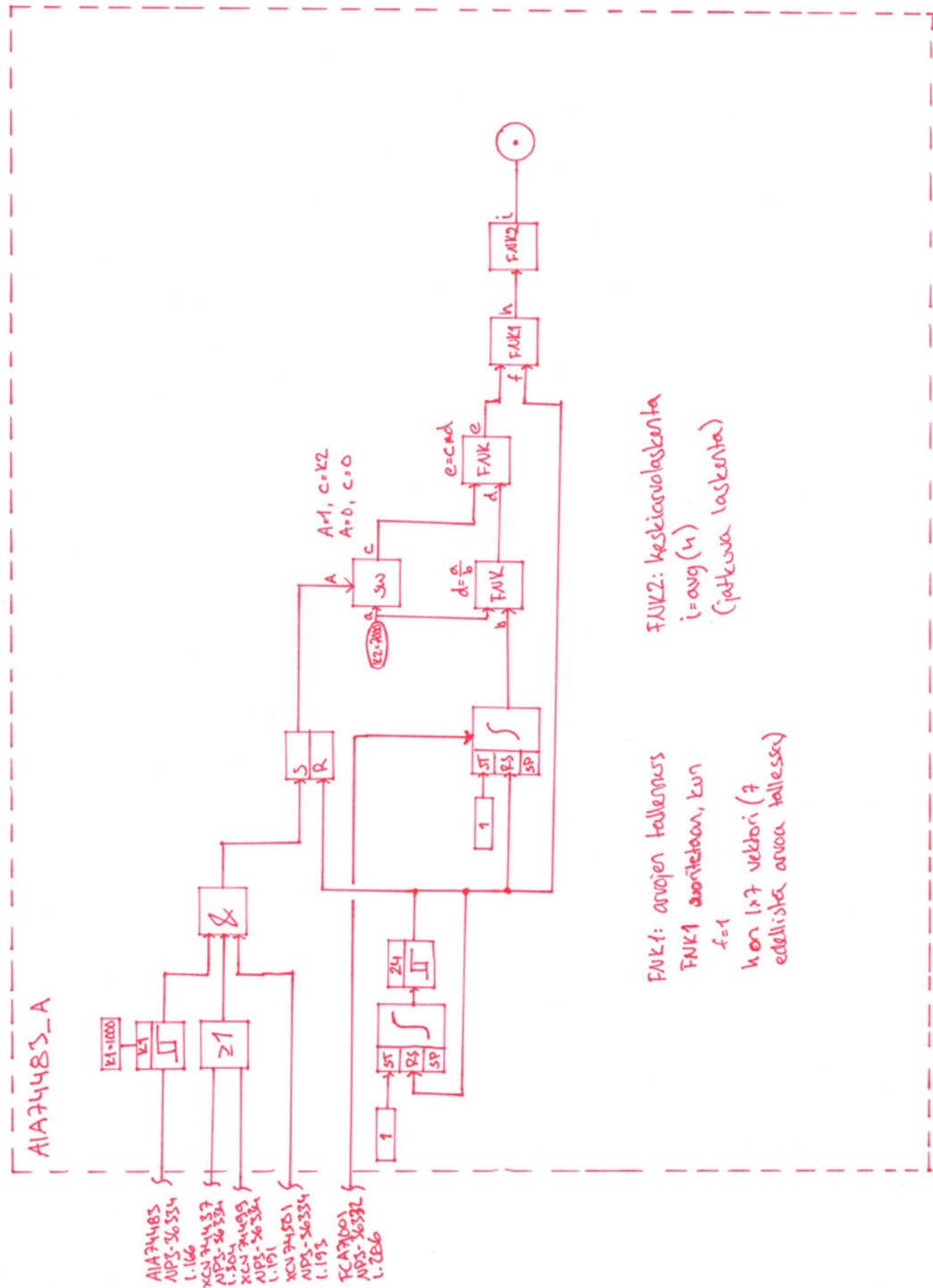
25 Svante Wold, Michael Sjöström, Lennart Eriksson. 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 58.

26 TOP-järjestelmä. Neste Oil:n käyttämä prosessimittausjärjestelmä.

27 Kunnas, Joni. 2013. Käyttöpäällikkö, Neste Oil Oyj, Porvoo. Keskustelu 23.5.2013

28 Dr. David J. Mc Namara. 2008. Getting more out of your resid upgrading Unit. 6th International Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition. Barcelona.

CAR-laskennan säätökaavio



Monimuuttuja-analyysin muuttujalista

PVM		koodattu	%X1
DC71003	m2/g	Pinta-ala BET	%X2
DC71003	cm2/g	Huokostilavuus	%X3
DC71003	Å	Keskimääräinen huokoshalkaisija	%X4
DC71003	mol%	Metallit (VNiFeNa)	%X5
DC71002	m2/g	Pinta-ala	%X6
DC71002	cm2/g	Huokostilavuus	%X7
DC71002	Å	Keskimääräinen huokoshalkaisija	%X8
DC71002	mol%	Metallit (VNiFeNa)	%X9
DC71001	m2/g	Pinta-ala	%X10
DC71001	cm2/g	Huokostilavuus	%X11
DC71001	Å	Keskimääräinen huokoshalkaisija	%X12
DC71001	mol%	Metallit (VNiFeNa)	%X13
Tyhjötislauksen pohja	t/h	FCA71001	%X14
HCA7	kg/h	FI71265	%X15
vetysyöttö 1 reaktoriin	t/h	R_LCFH2KOMPSUM	%X16
1 reaktorin lämpötila	C	TC71118	%X17
1 reaktorin eksotermi	C	TDIA71817	%X18
reaktorinkierrätyspumpun kierrokset	Rpm	SI71003	%X19
Öljykvenssi 2 reaktoriin	t/h	FC71037	%X20
vetysyöttö 2 reaktoriin	t/h	FC71038_B	%X21
2 reaktorin lämpötila	C	TC71156	%X22
2 reaktorin eksotermi	C	TDIA71818	%X23
reaktorinkierrätyspumpun kierrokset	Rpm	SI71004	%X24
Öljykvenssi 3 reaktoriin	t/h	FC71040	%X25
vetysyöttö 3 reaktoriin	t/h	R_LCFH2TOTKOMP	%X26
3 reaktorin lämpötila	C	TC71280	%X27
3 reaktorin eksotermi	C	TDIA71819	%X28
reaktorinkierrätyspumpun kierrokset	Rpm	SI71005	%X29
kuumat kaasut (diesel) arvio	t/h	R_LCFDA71004RYK	%X30
LCF bensa tuote	t/h	FC72020	%X31
LCF kevyt kaasuöljy	t/h	FC72010	%X32
LCF kaasuöljy	t/h	FC72013	%X33
LCF tyhjän kevyt kevytkaasuöljy	t/h	FC73031	%X34
LCF tyhjän raskas kevytkaasuöljy	t/h	FC73046	%X35
LCF tyhjän raskas kaasuöljy	t/h	FC73071	%X36
LCF tyhjän leikkausöljy	t/h	FI73064	%X37
LCF tyhjän pohja (konvertoimaton)	t/h	FC73041	%X38
+560 konversio	%	R_LCFKONV	%X39
SYÖTLCF	RIKKI-XRF	wt-%	%X40
SYÖTLCF	TIHEYS	kg/m3	%X41
SYÖTMHC1	RIKKI-XRF	wt-%	%X42
SYÖTMHC1	TIHEYS	kg/m3	%X43
KUUKNLCF	RIKKI	mg/kg	%X44
KUUKNLCF	TIHEYS	kg/m3	%X45
BEATM	RIKKI-XRF	mg/kg	%X46

BEATM	TIHEYS	kg/m ³	%X47
KAKATM	RIKKI	mg/kg	%X48
KAKATM	TIHEYS	kg/m ³	%X49
KAATM	RIKKI	mg/kg	%X50
KAATM	TIHEYS	kg/m ³	%X51
KAKTKLCF	RIKKI-XRF	mg/kg	%X52
KAKTKLCF	TIHEYS	kg/m ³	%X53
KAKTRLCF	RIKKI-XRF	mg/kg	%X54
KAKTRLCF	TIHEYS	kg/m ³	%X55
KARTLCFZ	RIKKI-XRF	mg/kg	%X56
KARTLCFZ	TIHEYS	kg/m ³	%X57
ÖLTLCFZ	RIKKI-XRF	mg/kg	%X58
ÖLTLCFZ	TIHEYS	kg/m ³	%X59
ÖLTLCFZ	SED- POHJAT	wt-%	%X60
ÖPTLCFZ	RIKKI-XRF	wt-%	%X61
ÖPTLCFZ	TIHEYS	kg/m ³	%X62
ÖPTLCFZ	SED- POHJAT	wt-%	%X63

Korrelaatiomatriisi

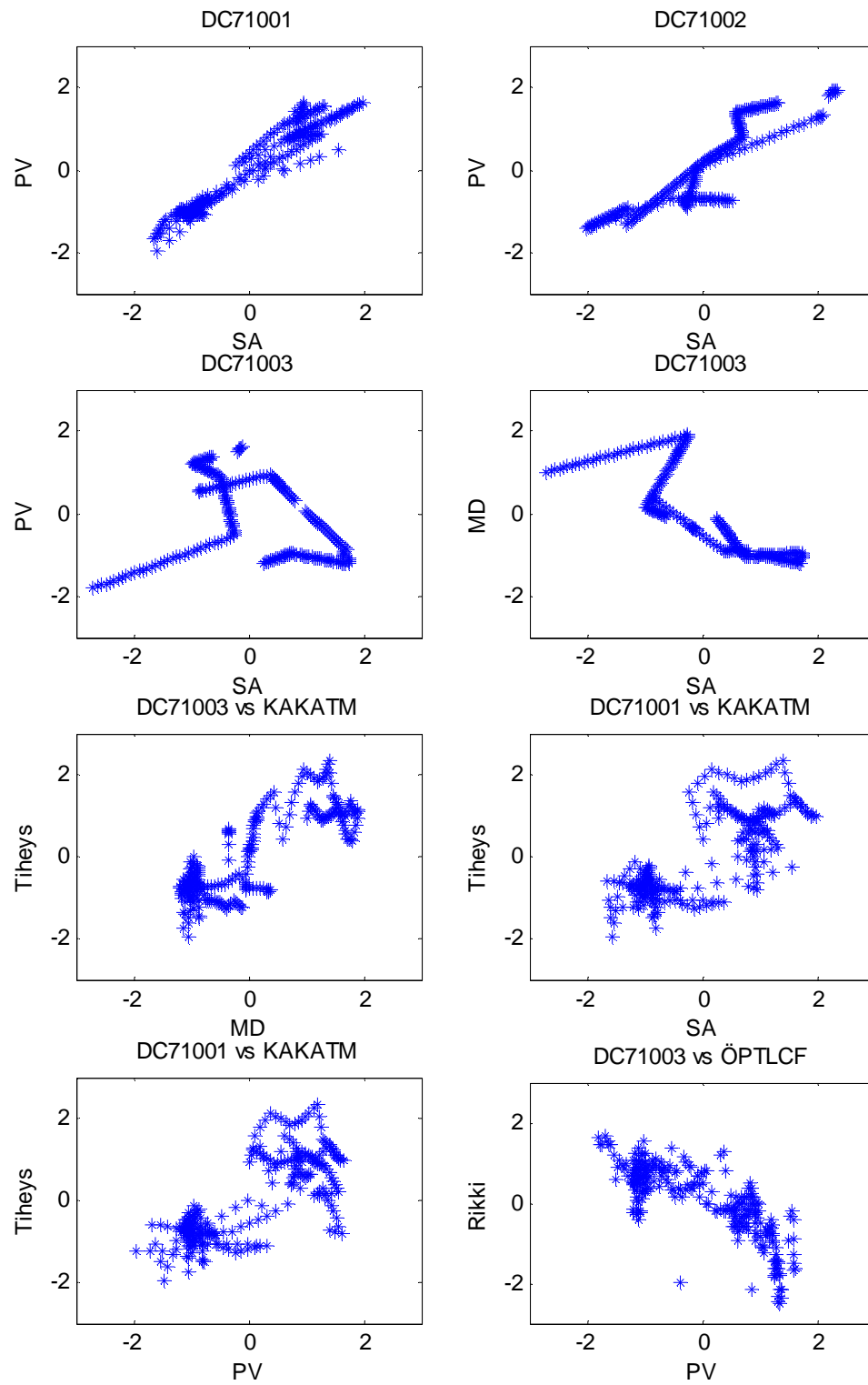
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	1,00	-0,23	-0,51	-0,77	-0,24	-0,46	-0,52	-0,70	-0,61	-0,63	0,45	-0,34	0,15	-0,13	0,16	0,33	0,25	0,04	-0,30
3	-0,23	1,00	0,95	0,03	0,78	0,85	0,26	-0,32	0,21	0,35	0,11	0,35	-0,19	-0,06	-0,27	-0,19	-0,11	-0,47	-0,15
4	-0,51	0,95	1,00	0,27	0,76	0,90	0,40	-0,07	0,38	0,51	-0,03	0,41	-0,21	-0,01	-0,29	-0,27	-0,17	-0,43	-0,03
5	-0,77	0,03	0,27	1,00	0,18	0,34	0,39	0,88	0,77	0,73	-0,63	0,48	-0,23	0,16	-0,11	-0,38	-0,39	0,16	0,34
6	-0,24	0,78	0,76	0,18	1,00	0,89	-0,11	-0,18	0,35	0,43	-0,12	0,39	-0,19	0,03	-0,30	-0,25	-0,26	-0,24	-0,18
7	-0,46	0,85	0,90	0,34	0,89	1,00	0,35	-0,06	0,52	0,63	-0,12	0,45	-0,17	0,06	-0,28	-0,28	-0,22	-0,28	-0,02
8	-0,52	0,26	0,40	0,39	-0,11	0,35	1,00	0,24	0,37	0,48	-0,01	0,18	0,00	0,05	0,01	-0,11	0,06	-0,07	0,30
9	-0,70	-0,32	-0,07	0,88	-0,18	-0,06	0,24	1,00	0,57	0,49	-0,60	0,33	-0,14	0,24	-0,01	-0,26	-0,29	0,24	0,40
10	-0,61	0,21	0,38	0,77	0,35	0,52	0,37	0,57	1,00	0,97	-0,78	0,16	-0,28	0,17	-0,24	-0,43	-0,39	0,09	0,11
11	-0,63	0,35	0,51	0,73	0,43	0,63	0,48	0,49	0,97	1,00	-0,60	0,20	-0,26	0,18	-0,26	-0,41	-0,34	-0,04	0,13
12	0,45	0,11	-0,03	-0,63	-0,12	-0,12	-0,01	-0,60	-0,78	-0,60	1,00	-0,07	0,25	-0,09	0,15	0,36	0,40	-0,31	-0,02
13	-0,34	0,35	0,41	0,48	0,39	0,45	0,18	0,33	0,16	0,20	-0,07	1,00	-0,04	0,33	0,13	0,00	-0,08	-0,18	0,41
14	0,15	-0,19	-0,21	-0,23	-0,19	-0,17	0,00	-0,14	-0,28	-0,26	0,25	-0,04	1,00	0,32	0,81	0,90	0,91	-0,33	0,70
15	-0,13	-0,06	-0,01	0,16	0,03	0,06	0,05	0,24	0,17	0,18	-0,09	0,33	0,32	1,00	0,35	0,37	0,33	-0,03	0,43
16	0,16	-0,27	-0,29	-0,11	-0,30	-0,28	0,01	-0,01	-0,24	-0,26	0,15	0,13	0,81	0,35	1,00	0,90	0,81	-0,32	0,69
17	0,33	-0,19	-0,27	-0,38	-0,25	-0,28	-0,11	-0,26	-0,43	-0,41	0,36	0,00	0,90	0,37	0,90	1,00	0,94	-0,39	0,61
18	0,25	-0,11	-0,17	-0,39	-0,26	-0,22	0,06	-0,29	-0,39	-0,34	0,40	-0,08	0,91	0,33	0,81	0,94	1,00	-0,49	0,63
19	0,04	-0,47	-0,43	0,16	-0,24	-0,28	-0,07	0,24	0,09	-0,04	-0,31	-0,18	-0,33	-0,03	-0,32	-0,39	-0,49	1,00	-0,37
20	-0,30	-0,15	-0,03	0,34	-0,18	-0,02	0,30	0,40	0,11	0,13	-0,02	0,41	0,70	0,43	0,69	0,61	0,63	-0,37	1,00
21	-0,51	0,08	0,23	0,56	0,16	0,35	0,43	0,44	0,60	0,62	-0,36	0,12	0,30	0,29	0,36	0,19	0,17	0,01	0,43
22	0,29	-0,07	-0,15	-0,39	-0,05	-0,12	-0,15	-0,33	-0,38	-0,37	0,31	-0,07	0,89	0,34	0,74	0,91	0,85	-0,25	0,45
23	-0,52	0,12	0,27	0,42	0,28	0,40	0,29	0,33	0,31	0,33	-0,19	0,33	0,47	0,35	0,17	0,19	0,22	0,07	0,55
24	-0,23	0,12	0,18	0,36	-0,05	0,12	0,35	0,28	0,11	0,15	0,04	0,40	0,02	0,12	0,20	0,07	0,11	-0,25	0,36
25	0,08	0,27	0,20	-0,06	0,41	0,28	-0,20	-0,17	-0,07	-0,10	-0,03	0,21	0,27	0,11	0,06	0,17	0,13	0,10	0,02
26	0,14	0,07	0,02	-0,28	0,03	0,05	0,06	-0,32	-0,25	-0,21	0,29	-0,04	0,86	0,31	0,72	0,84	0,81	-0,27	0,48
27	0,22	-0,09	-0,15	-0,33	-0,06	-0,12	-0,13	-0,26	-0,34	-0,33	0,27	-0,07	0,90	0,36	0,72	0,89	0,84	-0,24	0,48
28	-0,21	0,10	0,15	0,06	0,22	0,19	-0,02	0,06	-0,02	-0,02	0,01	0,14	0,71	0,40	0,40	0,55	0,55	-0,13	0,48
29	-0,35	0,06	0,16	0,46	0,11	0,08	-0,08	0,53	0,31	0,28	-0,35	0,43	-0,35	0,34	-0,23	-0,31	-0,40	0,03	0,07
30	0,56	-0,24	-0,39	-0,67	-0,24	-0,38	-0,34	-0,52	-0,71	-0,73	0,47	-0,11	0,72	0,22	0,59	0,79	0,76	-0,12	0,25
31	-0,02	-0,04	-0,04	-0,09	0,14	-0,02	-0,33	0,03	-0,11	-0,12	0,01	-0,05	0,41	0,10	0,23	0,34	0,38	-0,27	0,24
32	0,57	-0,26	-0,40	-0,63	-0,28	-0,38	-0,25	-0,52	-0,60	-0,62	0,39	-0,27	0,80	0,13	0,62	0,81	0,79	-0,08	0,25
33	-0,69	0,14	0,34	0,73	0,17	0,31	0,32	0,69	0,59	0,60	-0,42	0,42	-0,19	0,18	-0,13	-0,28	-0,26	-0,07	0,35
34	0,34	0,36	0,21	-0,56	0,37	0,15	-0,41	-0,61	-0,42	-0,39	0,29	-0,08	0,36	-0,06	0,20	0,41	0,38	-0,31	-0,15
35	-0,21	-0,06	0,02	0,48	-0,04	0,11	0,31	0,40	0,38	0,37	-0,24	0,29	0,06	0,26	0,19	0,06	0,02	0,07	0,41
36	0,41	-0,19	-0,29	-0,31	-0,34	-0,36	-0,08	-0,22	-0,41	-0,37	0,40	-0,04	-0,11	-0,04	0,13	0,11	0,04	-0,03	-0,11
37	-0,30	0,56	0,58	0,18	0,44	0,45	0,08	0,03	0,20	0,24	-0,12	0,29	-0,19	-0,18	-0,24	-0,29	-0,23	-0,33	-0,01
38	-0,22	-0,36	-0,24	0,51	-0,13	0,00	0,23	0,52	0,43	0,41	-0,28	0,17	0,43	0,40	0,43	0,30	0,25	0,13	0,61
39	0,61	-0,16	-0,33	-0,75	-0,25	-0,45	-0,45	-0,57	-0,74	-0,74	0,50	-0,23	-0,08	-0,19	0,04	0,16	0,12	-0,11	-0,36
40	-0,14	-0,54	-0,44	0,21	-0,46	-0,44	0,00	0,44	-0,10	-0,17	-0,11	0,12	0,14	0,10	0,22	0,10	0,09	0,15	0,37
41	-0,22	-0,23	-0,14	0,16	-0,19	-0,09	0,17	0,27	-0,01	0,00	0,03	0,19	0,65	0,36	0,47	0,46	0,54	-0,20	0,77
42	-0,07	-0,31	-0,25	0,24	-0,39	-0,39	-0,03	0,40	-0,11	-0,17	-0,07	0,22	-0,02	0,09	0,18	0,07	0,00	0,04	0,27
43	-0,19	-0,27	-0,17	0,34	-0,13	-0,08	0,10	0,39	0,14	0,08	-0,24	0,39	-0,09	0,17	0,06	-0,10	-0,20	0,32	0,17
44	-0,20	0,04	0,09	0,20	0,03	0,08	0,14	0,20	0,02	0,02	-0,05	0,28	-0,02	0,17	0,01	-0,02	-0,02	0,11	0,12
45	0,04	-0,18	-0,17	0,06	-0,25	-0,17	0,14	0,07	0,07	0,04	-0,05	-0,11	-0,08	0,07	0,01	-0,04	-0,09	0,25	-0,01
46	0,12	0,13	0,08	-0,15	0,18	0,04	-0,27	-0,11	-0,31	-0,27	0,27	0,28	0,13	0,05	0,12	0,18	0,18	-0,27	0,13
47	-0,50	0,39	0,50	0,45	0,44	0,44	0,07	0,38	0,29	0,30	-0,22	0,63	0,07	0,27	0,14	0,03	0,02	-0,35	0,39
48	-0,03	-0,05	-0,04	0,04	0,01	-0,03	-0,07	0,07	0,00	-0,06	-0,18	0,05	-0,04	-0,20	-0,10	-0,10	-0,14	0,17	-0,04
49	-0,67	0,24	0,43	0,81	0,31	0,48	0,38	0,66	0,76	0,76	-0,54	0,48	-0,30	0,26	-0,20	-0,39	-0,44	0,10	0,22
50	0,40	-0,40	-0,47	-0,32	-0,31	-0,45	-0,29	-0,13	-0,41	-0,46	0,25	-0,20	0,20	0,04	0,17	0,25	0,19	0,18	-0,03
51	0,31	-0,31	-0,37	-0,27	-0,25	-0,32	-0,14	-0,13	-0,36	-0,36	0,32	-0,15	0,23	0,04	0,19	0,25	0,23	0,09	0,02
52	0,30	-0,26	-0,33	-0,23	-0,23	-0,42	-0,43	-0,06	-0,46	-0,54	0,10	0,13	0,18	0,12	0,24	0,26	0,11	0,19	0,10
53	-0,03	-0,25	-0,22	0,02	-0,11	-0,25	-0,34	0,19	-0,11	-0,17	-0,12	0,06	0,31	0,13	0,32	0,27	0,24	-0,10	0,33
54	0,31	-0,59	-0,61	-0,11	-0,41	-0,58	-0,42	0,11	-0,32	-0,41	0,07	-0,12	0,26	0,21	0,31	0,31	0,19	0,27	0,18
55	-0,04	0,03	0,04	0,01	0,08	0,05	-0,04	-0,01	-0,05	-0,05	0,02	0,08	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,00	0,03
56	0,43	-0,46	-0,55	-0,29	-0,46	-0,65	-0,49	-0,03	-0,43	-0,51	0,09	-0,15	-0,31	-0,24	-0,08	-0,09	-0,20	0,13	-0,30
57	0,19	-0,24	-0,27	-0,26	-0,24	-0,25	-0,08	-0,12	-0,34	-0,35	0,24	0,02	0,68	0,41	0,49	0,61	0,64	-0,09	0,53
58	0,05	-0,55	-0,50	0,25	-0,44	-0,54	-0,28	0,51	-0,07	-0,19	-0,22	0,27	-0,05	0,14	0,16	0,03	-0,15	0,25	0,25
59	-0,08	0,09	0,10	0,02	0,04	0,05	0,00	0,03	0,00	-0,02	-0,04	0,20	0,36	0,36	0,28	0,30	0,27	-0,11	0,36
60	-0,46	0,42	0,52	0,43	0,42	0,50	0,22	0,28	0,43	0,46	-0,28	0,44	-0,17	0,11	-0,13	-0,22	-0,20	-0,18	0,12
61	0,26	-0,77	-0,76	-0,04	-0,59	-0,75	-0,43	0,29	-0,31	-0,45	-0,11	-0,07	0,02	0,01	0,12	0,07	-0,07	0,44	0,03
62	0,50	-0,40	-0,51	-0,55	-0,36	-0,54	-0,44	-0,29	-0,71	-0,76	0,37	-0,02	0,53	0,21	0,44	0,60	0,54	0,00	0,26
63	-0,34	0,64	0,67	0,14	0,60	0,73	0,33	-0,12	0,24	0,34	0,04	0,47	0,04	0,22	-0,06	-0,02	0,02	-0,30	0,19

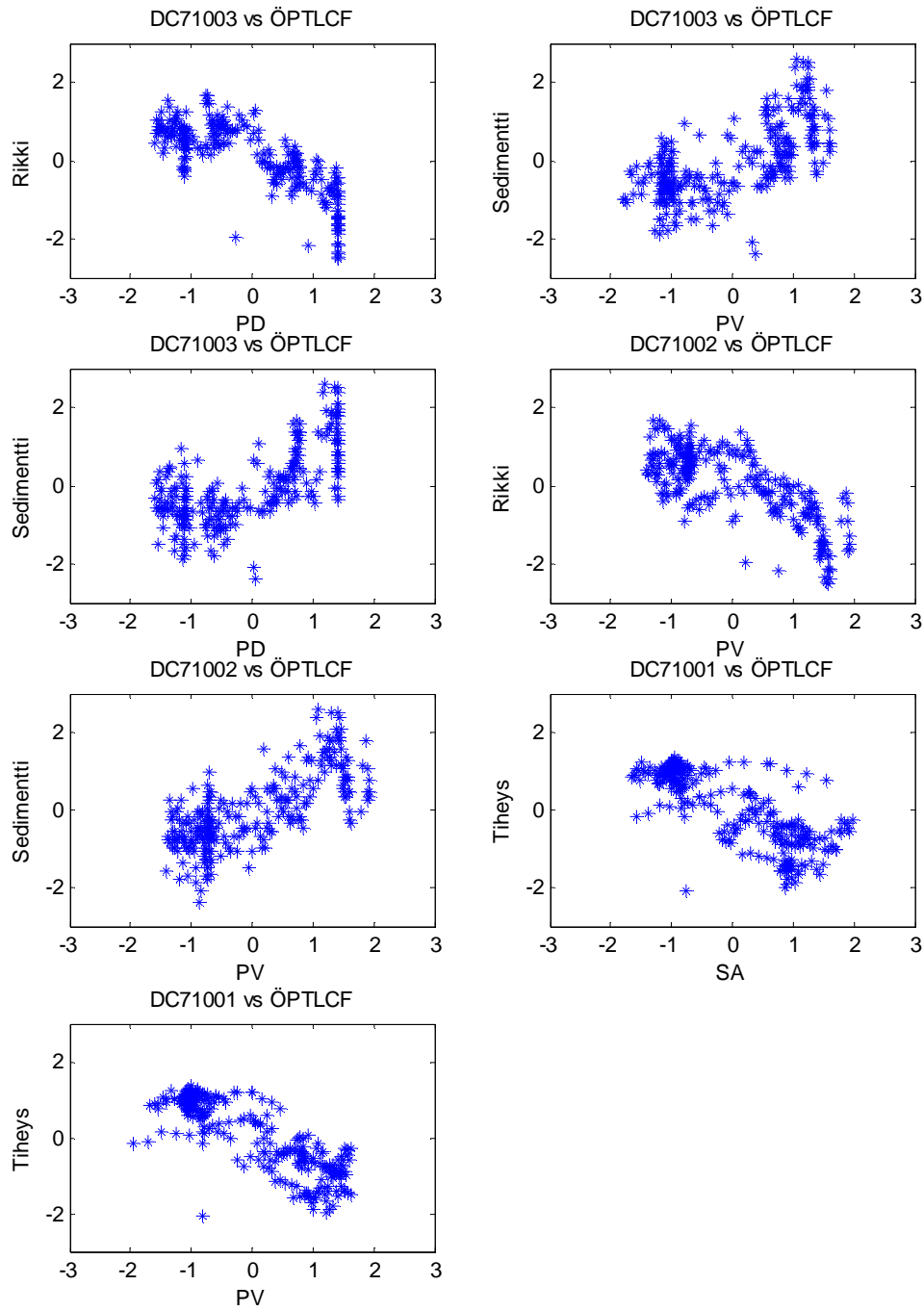
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
2	-0,51	0,29	-0,52	-0,23	0,08	0,14	0,22	-0,21	-0,35	0,56	-0,02	0,57	-0,69	0,34	-0,21	0,41	-0,30	-0,22	0,61
3	0,08	-0,07	0,12	0,12	0,27	0,07	-0,09	0,10	0,06	-0,24	-0,04	-0,26	0,14	0,36	-0,06	-0,19	0,56	-0,36	-0,16
4	0,23	-0,15	0,27	0,18	0,20	0,02	-0,15	0,15	0,16	-0,39	-0,04	-0,40	0,34	0,21	0,02	-0,29	0,58	-0,24	-0,33
5	0,56	-0,39	0,42	0,36	-0,06	-0,28	-0,33	0,06	0,46	-0,67	-0,09	-0,63	0,73	-0,56	0,48	-0,31	0,18	0,51	-0,75
6	0,16	-0,05	0,28	-0,05	0,41	0,03	-0,06	0,22	0,11	-0,24	0,14	-0,28	0,17	0,37	-0,04	-0,34	0,44	-0,13	-0,25
7	0,35	-0,12	0,40	0,12	0,28	0,05	-0,12	0,19	0,08	-0,38	-0,02	-0,38	0,31	0,15	0,11	-0,36	0,45	0,00	-0,45
8	0,43	-0,15	0,29	0,35	-0,20	0,06	-0,13	-0,02	-0,08	-0,34	-0,33	-0,25	0,32	-0,41	0,31	-0,08	0,08	0,23	-0,45
9	0,44	-0,33	0,33	0,28	-0,17	-0,32	-0,26	0,06	0,53	-0,52	0,03	-0,52	0,69	-0,61	0,40	-0,22	0,03	0,52	-0,57
10	0,60	-0,38	0,31	0,11	-0,07	-0,25	-0,34	-0,02	0,31	-0,71	-0,11	-0,60	0,59	-0,42	0,38	-0,41	0,20	0,43	-0,74
11	0,62	-0,37	0,33	0,15	-0,10	-0,21	-0,33	-0,02	0,28	-0,73	-0,12	-0,62	0,60	-0,39	0,37	-0,37	0,24	0,41	-0,74
12	-0,36	0,31	-0,19	0,04	-0,03	0,29	0,27	0,01	-0,35	0,47	0,01	0,39	-0,42	0,29	-0,24	0,40	-0,12	-0,28	0,50
13	0,12	-0,07	0,33	0,40	0,21	-0,04	-0,07	0,14	0,43	-0,11	-0,05	-0,27	0,42	-0,08	0,29	-0,04	0,29	0,17	-0,23
14	0,30	0,89	0,47	0,02	0,27	0,86	0,90	0,71	-0,35	0,72	0,41	0,80	-0,19	0,36	0,06	-0,11	-0,19	0,43	-0,08
15	0,29	0,34	0,35	0,12	0,11	0,31	0,36	0,40	0,34	0,22	0,10	0,13	0,18	-0,06	0,26	-0,04	-0,18	0,40	-0,19
16	0,36	0,74	0,17	0,20	0,06	0,72	0,72	0,40	-0,23	0,59	0,23	0,62	-0,13	0,20	0,19	0,13	-0,24	0,43	0,04
17	0,19	0,91	0,19	0,07	0,17	0,84	0,89	0,55	-0,31	0,79	0,34	0,81	-0,28	0,41	0,06	0,11	-0,29	0,30	0,16
18	0,17	0,85	0,22	0,11	0,13	0,81	0,84	0,55	-0,40	0,76	0,38	0,79	-0,26	0,38	0,02	0,04	-0,23	0,25	0,12
19	0,01	-0,25	0,07	-0,25	0,10	-0,27	-0,24	-0,13	0,03	-0,12	-0,27	-0,08	-0,07	-0,31	0,07	-0,03	-0,33	0,13	-0,11
20	0,43	0,45	0,55	0,36	0,02	0,48	0,48	0,48	0,07	0,25	0,24	0,25	0,35	-0,15	0,41	-0,11	-0,01	0,61	-0,36
21	1,00	0,25	0,56	0,07	0,08	0,42	0,29	0,42	-0,01	-0,26	0,01	-0,08	0,45	-0,22	0,48	-0,28	-0,08	0,65	-0,73
22	0,25	1,00	0,37	-0,15	0,41	0,92	0,99	0,76	-0,34	0,81	0,37	0,85	-0,30	0,57	-0,03	-0,09	-0,26	0,27	0,05
23	0,56	0,37	1,00	-0,07	0,45	0,43	0,44	0,74	0,10	0,09	0,23	0,14	0,38	0,02	0,25	-0,48	0,11	0,46	-0,62
24	0,07	-0,15	-0,07	1,00	-0,28	-0,06	-0,15	-0,07	0,11	-0,13	-0,12	-0,21	0,22	-0,29	0,29	0,05	0,06	0,21	-0,15
25	0,08	0,41	0,45	-0,28	1,00	0,28	0,39	0,55	-0,10	0,32	0,39	0,35	-0,12	0,50	-0,08	-0,20	0,19	-0,04	-0,05
26	0,42	0,92	0,43	-0,06	0,28	1,00	0,91	0,71	-0,41	0,66	0,22	0,75	-0,22	0,44	0,10	-0,10	-0,23	0,31	-0,13
27	0,29	0,99	0,44	-0,15	0,39	0,91	1,00	0,81	-0,31	0,79	0,39	0,83	-0,24	0,53	-0,01	-0,15	-0,26	0,31	-0,02
28	0,42	0,76	0,74	-0,07	0,55	0,71	0,81	1,00	-0,08	0,48	0,47	0,50	0,11	0,41	0,08	-0,48	-0,05	0,33	-0,35
29	-0,01	-0,34	0,10	0,11	-0,10	-0,41	-0,31	-0,08	1,00	-0,37	-0,12	-0,51	0,51	-0,27	0,13	-0,06	0,25	-0,01	-0,13
30	-0,26	0,81	0,09	-0,13	0,32	0,66	0,79	0,48	-0,37	1,00	0,33	0,92	-0,56	0,56	-0,19	0,08	-0,31	-0,02	0,45
31	0,01	0,37	0,23	-0,12	0,39	0,22	0,39	0,47	-0,12	0,33	1,00	0,30	-0,08	0,40	-0,17	-0,28	0,09	0,05	0,07
32	-0,08	0,85	0,14	-0,21	0,35	0,75	0,83	0,50	-0,51	0,92	0,30	1,00	-0,62	0,54	-0,15	0,06	-0,34	0,07	0,28
33	0,45	-0,30	0,38	0,22	-0,12	-0,22	-0,24	0,11	0,51	-0,56	-0,08	-0,62	1,00	-0,49	0,45	-0,24	0,24	0,32	-0,55
34	-0,22	0,57	0,02	-0,29	0,50	0,44	0,53	0,41	-0,27	0,56	0,40	0,54	-0,49	1,00	-0,60	-0,12	0,20	-0,37	0,35
35	0,48	-0,03	0,25	0,29	-0,08	0,10	-0,01	0,08	0,13	-0,19	-0,17	-0,15	0,45	-0,60	1,00	-0,04	-0,28	0,48	-0,45
36	-0,28	-0,09	-0,48	0,05	-0,20	-0,10	-0,15	-0,48	-0,06	0,08	-0,28	0,06	-0,24	-0,12	-0,04	1,00	-0,24	-0,17	0,50
37	-0,08	-0,26	0,11	0,06	0,19	-0,23	-0,26	-0,05	0,25	-0,31	0,09	-0,34	0,24	0,20	-0,28	-0,24	1,00	-0,28	-0,12
38	0,65	0,27	0,46	0,21	-0,04	0,31	0,31	0,33	-0,01	-0,02	0,05	0,07	0,32	-0,37	0,48	-0,17	-0,28	1,00	-0,65
39	-0,73	0,05	-0,62	-0,15	-0,05	-0,13	-0,02	-0,35	-0,13	0,45	0,07	0,28	-0,55	0,35	-0,45	0,50	-0,12	-0,65	1,00
40	-0,08	-0,04	0,10	0,07	-0,06	-0,14	-0,01	-0,01	0,15	0,08	0,13	-0,01	0,17	-0,25	0,06	0,15	-0,06	0,21	0,10
41	0,21	0,37	0,55	0,19	0,12	0,36	0,41	0,46	0,04	0,32	0,34	0,32	0,15	-0,06	0,12	-0,14	0,08	0,47	-0,23
42	-0,04	-0,11	-0,09	0,40	-0,27	-0,13	-0,10	-0,09	0,37	-0,03	-0,13	-0,11	0,25	-0,32	0,19	0,23	-0,02	0,14	0,01
43	0,06	-0,15	0,14	0,18	-0,17	-0,16	-0,13	-0,10	0,28	-0,12	-0,24	-0,19	0,17	-0,25	0,02	-0,03	-0,06	0,34	-0,19
44	0,05	-0,02	0,20	0,12	0,09	-0,03	-0,01	0,10	0,26	0,05	0,01	-0,07	0,19	-0,03	0,11	-0,07	0,17	0,14	-0,09
45	0,09	-0,07	-0,07	0,03	-0,28	0,02	-0,06	-0,15	0,07	-0,10	-0,49	-0,08	0,07	-0,33	0,20	0,13	-0,22	0,08	-0,03
46	-0,25	0,14	0,01	-0,03	0,17	0,06	0,12	0,12	0,07	0,26	0,36	0,13	-0,09	0,38	-0,23	0,02	0,24	-0,17	0,22
47	0,20	-0,01	0,37	0,32	0,18	0,02	0,02	0,29	0,40	-0,13	0,34	-0,23	0,38	0,12	0,03	-0,31	0,53	0,12	-0,30
48	-0,02	-0,02	0,13	-0,23	0,19	-0,06	-0,01	0,06	0,05	0,00	0,08	0,03	0,02	0,04	0,05	-0,10	0,08	-0,05	-0,03
49	0,55	-0,37	0,37	0,24	-0,15	-0,21	-0,32	0,04	0,50	-0,67	-0,31	-0,65	0,73	-0,51	-0,51	-0,28	0,16	0,42	-0,74
50	-0,22	0,23	-0,13	-0,11	0,01	0,12	0,21	0,03	-0,13	0,37	0,06	0,37	-0,33	0,14	-0,17	0,15	-0,22	0,03	0,27
51	-0,12	0,21	-0,09	0,03	-0,05	0,17	0,20	0,04	-0,25	0,31	0,02	0,34	-0,30	0,09	-0,14	0,15	-0,24	0,11	0,17
52	-0,26	0,25	0,04	-0,10	0,15	0,14	0,25	0,16	0,23	0,42	-0,01	0,34	-0,12	0,19	-0,14	0,12	0,02	-0,10	0,26
53	-0,03	0,21	0,15	-0,04	0,18	0,10	0,23	0,22	0,12	0,26	0,40	0,23	0,02	0,19	-0,10	-0,07	0,19	0,10	0,05
54	-0,18	0,23	-0,05	0,05	-0,02	0,09	0,23	0,07	0,16	0,37	0,11	0,32	-0,15	-0,04	0,02	0,19	-0,27	0,18	0,22
55	-0,03	0,07	0,09	-0,02	0,13	0,04	0,06	0,09	-0,01	0,08	0,08	0,05	-0,04	0,11	-0,08	0,05	-0,02	-0,02	0,03
56	-0,60	-0,24	-0,64	-0,08	-0,28	-0,45	-0,27	-0,51	0,20	0,07	-0,11	-0,07	-0,17	-0,02	-0,32	0,41	-0,10	-0,33	0,62
57	-0,04	0,56	0,35	0,08	0,15	0,52	0,57	0,46	-0,11	0,68	0,28	0,67	-0,28	0,19	0,08	-0,06	-0,17	0,26	0,02
58	-0,15	-0,11	-0,05	0,07	-0,13	-0,29	-0,10	-0,14	0,55	-0,01	-0,07	-0,10	0,24	-0,28	0,03	0,17	-0,02	0,24	0,06
59	0,10	0,29	0,30	0,16	0,02	0,36	0,31	0,34	0,13	0,26	-0,02	0,25	0,02	0,10	0,06	-0,18	0,16	0,17	-0,21
60	0,21	-0,20	0,20	0,13	0,06	-0,10	-0,18	0,05	0,26	-0,37	-0,02	-0,39	0,40	-0,01	0,09	-0,21	0,33	0,04	-0,34
61	-0,28	-0,01	-0,15	-0,14	-0,10	-0,21	0,00	-0,12	0,24	0,21	0,03	0,15	-0,08	-0,16	-0,08	0,20	-0,30	0,12	0,26
62	-0,44	0,54	0,03	-0,08	0,21	0,35	0,51	0,28	-0,07	0,85	0,32	0,73	-0,47	0,38	-0,23	0,14	-0,20	-0,07	0,49
63	0,17	0,07	0,41	0,16	0,20	0,19	0,07	0,25	0,17	-0,06	-0,08	-0,14	0,24	0,14	0,11	-0,22	0,26	-0,05	-0,20

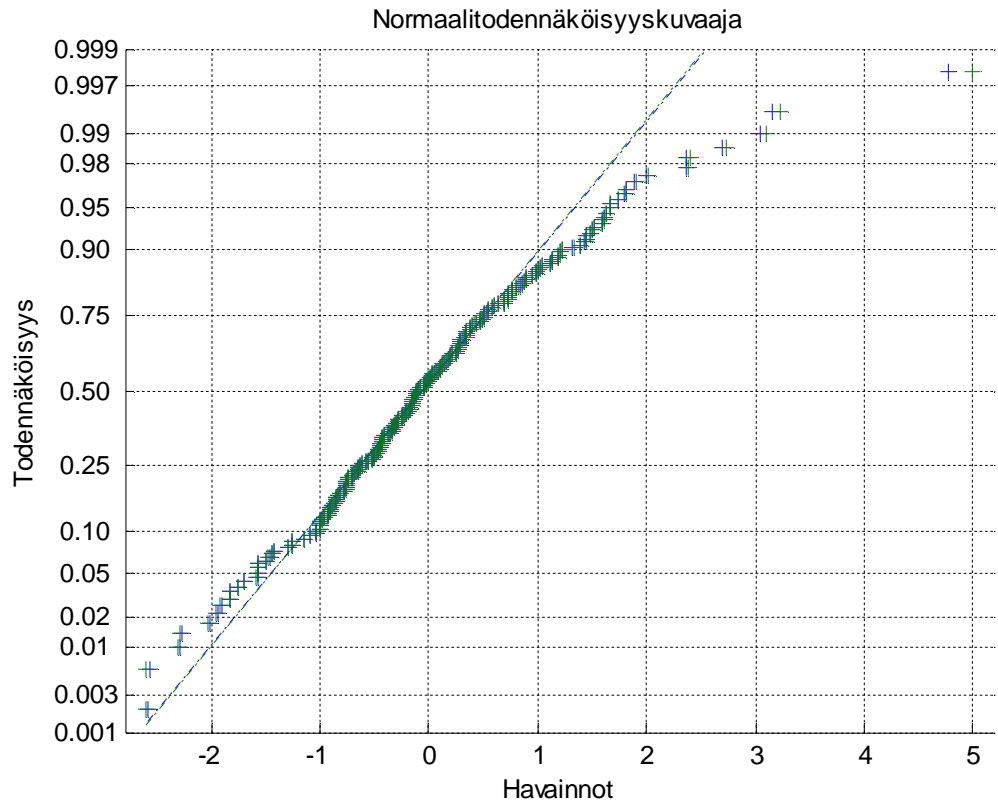
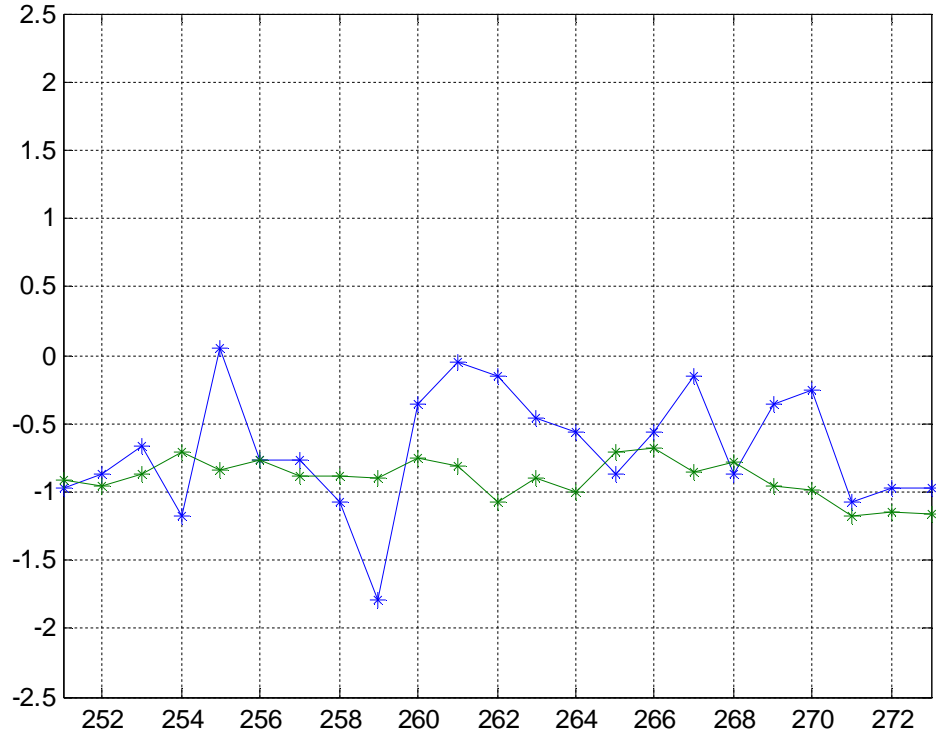
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
2	-0,14	-0,22	-0,07	-0,19	-0,20	0,04	0,12	-0,50	-0,03	-0,67	0,40	0,31	0,30	-0,03	0,31	-0,04	0,43	0,19	0,05
3	-0,54	-0,23	-0,31	-0,27	0,04	-0,18	0,13	0,39	-0,05	0,24	-0,40	-0,31	-0,26	-0,25	-0,59	0,03	-0,46	-0,24	-0,55
4	-0,44	-0,14	-0,25	-0,17	0,09	-0,17	0,08	0,50	-0,04	0,43	-0,47	-0,37	-0,33	-0,22	-0,61	0,04	-0,55	-0,27	-0,50
5	0,21	0,16	0,24	0,34	0,20	0,06	-0,15	0,45	0,04	0,81	-0,32	-0,27	-0,23	0,02	-0,11	0,01	-0,29	-0,26	0,25
6	-0,46	-0,19	-0,39	-0,13	0,03	-0,25	0,18	0,44	0,01	0,31	-0,31	-0,25	-0,23	-0,11	-0,41	0,08	-0,46	-0,24	-0,44
7	-0,44	-0,09	-0,39	-0,08	0,08	-0,17	0,04	0,44	-0,03	0,48	-0,45	-0,32	-0,42	-0,25	-0,58	0,05	-0,65	-0,25	-0,54
8	0,00	0,17	-0,03	0,10	0,14	0,14	-0,27	0,07	-0,07	0,38	-0,29	-0,14	-0,43	-0,34	-0,42	-0,04	-0,49	-0,08	-0,28
9	0,44	0,27	0,40	0,39	0,20	0,07	-0,11	0,38	0,07	0,66	-0,13	-0,13	-0,06	0,19	0,11	-0,01	-0,03	-0,12	0,51
10	-0,10	-0,01	-0,11	0,14	0,02	0,07	-0,31	0,29	0,00	0,76	-0,41	-0,36	-0,46	-0,11	-0,32	-0,05	-0,43	-0,34	-0,07
11	-0,17	0,00	-0,17	0,08	0,02	0,04	-0,27	0,30	-0,06	0,76	-0,46	-0,36	-0,54	-0,17	-0,41	-0,05	-0,51	-0,35	-0,19
12	-0,11	0,03	-0,07	-0,24	-0,05	-0,05	0,27	-0,22	-0,18	-0,54	0,25	0,32	0,10	-0,12	0,07	0,02	0,09	0,24	-0,22
13	0,12	0,19	0,22	0,39	0,28	-0,11	0,28	0,63	0,05	0,48	-0,20	-0,15	0,13	0,06	-0,12	0,08	-0,15	0,02	0,27
14	0,14	0,65	-0,02	-0,09	-0,02	-0,08	0,13	0,07	-0,04	-0,30	0,20	0,23	0,18	0,31	0,26	0,05	-0,31	0,68	-0,05
15	0,10	0,36	0,09	0,17	0,17	0,07	0,05	0,27	-0,20	0,26	0,04	0,04	0,12	0,13	0,21	0,04	-0,24	0,41	0,14
16	0,22	0,47	0,18	0,06	0,01	0,01	0,12	0,14	-0,10	-0,20	0,17	0,19	0,24	0,32	0,31	0,05	-0,08	0,49	0,16
17	0,10	0,46	0,07	-0,10	-0,02	-0,04	0,18	0,03	-0,10	-0,39	0,25	0,25	0,26	0,27	0,31	0,04	-0,09	0,61	0,03
18	0,09	0,54	0,00	-0,20	-0,02	-0,09	0,18	0,02	-0,14	-0,44	0,19	0,23	0,11	0,24	0,19	0,03	-0,20	0,64	-0,15
19	0,15	-0,20	0,04	0,32	0,11	0,25	-0,27	-0,35	0,17	0,10	0,18	0,09	0,19	-0,10	0,27	0,00	0,13	-0,09	0,25
20	0,37	0,77	0,27	0,17	0,12	0,01	0,13	0,39	-0,04	0,22	-0,03	0,02	0,10	0,33	0,18	0,03	-0,30	0,53	0,25
21	-0,08	0,21	-0,04	0,06	0,05	0,09	-0,25	0,20	-0,02	0,55	-0,22	-0,12	-0,26	-0,03	-0,18	-0,03	-0,60	-0,04	-0,15
22	-0,04	0,37	-0,11	-0,15	-0,02	-0,07	0,14	-0,01	-0,02	-0,37	0,23	0,21	0,25	0,21	0,23	0,07	-0,24	0,56	-0,11
23	0,10	0,55	-0,09	0,14	0,20	-0,07	0,01	0,37	0,13	0,37	-0,13	-0,09	0,04	0,15	-0,05	0,09	-0,64	0,35	-0,05
24	0,07	0,19	0,40	0,18	0,12	0,03	-0,03	0,32	-0,23	0,24	-0,11	0,03	-0,10	-0,04	0,05	-0,02	-0,08	0,08	0,07
25	-0,06	0,12	-0,27	-0,17	0,09	-0,28	0,17	0,18	0,19	-0,15	0,01	-0,05	0,15	0,18	-0,02	0,13	-0,28	0,15	-0,13
26	-0,14	0,36	-0,13	-0,16	-0,03	0,02	0,06	0,02	-0,06	-0,21	0,12	0,17	0,14	0,10	0,09	0,04	-0,45	0,52	-0,29
27	-0,01	0,41	-0,10	-0,13	-0,01	-0,06	0,12	0,02	-0,01	-0,32	0,21	0,20	0,25	0,23	0,23	0,06	-0,27	0,57	-0,10
28	-0,01	0,46	-0,09	-0,10	0,10	-0,15	0,12	0,29	0,06	0,04	0,03	0,04	0,16	0,22	0,07	0,09	-0,51	0,46	-0,14
29	0,15	0,04	0,37	0,28	0,26	0,07	0,07	0,40	0,05	0,50	-0,13	-0,25	0,23	0,12	0,16	-0,01	0,20	-0,11	0,55
30	0,08	0,32	-0,03	-0,12	0,05	-0,10	0,26	-0,13	0,00	-0,67	0,37	0,31	0,42	0,26	0,37	0,08	0,07	0,68	-0,01
31	0,13	0,34	-0,13	-0,24	0,01	-0,49	0,36	0,34	0,08	-0,31	0,06	0,02	-0,01	0,40	0,11	0,08	-0,11	0,28	-0,07
32	-0,01	0,32	-0,11	-0,19	-0,07	-0,08	0,13	-0,23	0,03	-0,65	0,37	0,34	0,34	0,23	0,32	0,05	-0,07	0,67	-0,10
33	0,17	0,15	0,25	0,17	0,19	0,07	-0,09	0,38	0,02	0,73	-0,33	-0,30	-0,12	0,02	-0,15	-0,04	-0,17	-0,28	0,24
34	-0,25	-0,06	-0,32	-0,25	-0,03	-0,33	0,38	0,12	0,04	-0,51	0,14	0,09	0,19	0,19	-0,04	0,11	-0,02	0,19	-0,28
35	0,06	0,12	0,19	0,02	0,11	0,20	-0,23	0,03	0,05	0,51	-0,17	-0,14	-0,14	-0,10	0,02	-0,08	-0,32	0,03	0,08
36	0,15	-0,14	0,23	-0,03	-0,07	0,13	0,02	-0,31	-0,10	-0,28	0,15	0,15	0,12	-0,07	0,19	0,05	0,41	-0,06	0,17
37	-0,06	0,08	-0,02	-0,06	0,17	-0,22	0,24	0,53	0,08	0,16	-0,22	-0,24	0,02	0,19	-0,27	-0,02	-0,10	-0,17	-0,02
38	0,21	0,47	0,14	0,34	0,14	0,08	-0,17	0,12	-0,05	0,42	0,03	0,11	-0,10	0,10	0,18	-0,02	-0,33	0,26	0,24
39	0,10	-0,23	0,01	-0,19	-0,09	-0,03	0,22	-0,30	-0,03	-0,74	0,27	0,17	0,26	0,05	0,22	0,03	0,62	0,02	0,06
40	1,00	0,47	0,47	0,22	0,14	0,00	0,18	0,05	0,13	-0,02	0,16	0,08	0,31	0,31	0,41	0,03	0,37	0,16	0,56
41	0,47	1,00	0,16	0,14	0,11	-0,11	0,15	0,33	-0,01	0,01	0,03	0,05	0,16	0,45	0,24	0,05	-0,27	0,66	0,21
42	0,47	0,16	1,00	0,27	0,30	0,04	0,01	0,10	-0,03	0,13	0,14	0,07	0,48	0,19	0,35	-0,01	0,40	0,07	0,54
43	0,22	0,14	0,27	1,00	0,18	0,04	-0,10	0,13	0,05	0,29	0,05	0,02	0,21	0,07	0,10	0,01	0,15	0,05	0,48
44	0,14	0,11	0,30	0,18	1,00	-0,23	0,09	0,22	0,21	0,11	0,18	0,01	0,13	0,04	0,11	-0,01	0,00	0,07	0,18
45	0,00	-0,11	0,04	0,04	-0,23	1,00	-0,26	-0,31	-0,06	0,19	-0,04	-0,07	0,06	-0,40	0,07	-0,03	0,06	-0,03	0,09
46	0,18	0,15	0,01	-0,10	0,09	-0,26	1,00	0,43	0,00	-0,19	0,14	0,15	0,18	0,26	0,11	0,10	0,11	0,21	0,11
47	0,05	0,33	0,10	0,13	0,22	-0,31	0,43	1,00	-0,01	0,39	-0,10	-0,04	0,05	0,32	-0,12	0,05	-0,34	0,17	0,14
48	0,13	-0,01	-0,03	0,05	0,21	-0,06	0,00	-0,01	1,00	-0,01	0,16	-0,03	0,12	0,04	0,09	-0,02	0,03	-0,01	0,17
49	-0,02	0,01	0,13	0,29	0,11	0,19	-0,19	0,39	-0,01	1,00	-0,39	-0,32	-0,19	-0,15	-0,23	-0,04	-0,35	-0,26	0,17
50	0,16	0,03	0,14	0,05	0,18	-0,04	0,14	-0,10	0,16	-0,39	1,00	0,91	0,33	0,01	0,43	0,05	0,24	0,31	0,24
51	0,08	0,05	0,07	0,02	0,01	-0,07	0,15	-0,04	-0,03	-0,32	0,91	1,00	0,18	-0,05	0,31	0,06	0,07	0,30	0,09
52	0,31	0,16	0,48	0,21	0,13	0,06	0,18	0,05	0,12	-0,19	0,33	0,18	1,00	0,35	0,56	0,04	0,36	0,41	0,59
53	0,31	0,45	0,19	0,07	0,04	-0,40	0,26	0,32	0,04	-0,15	0,01	-0,05	0,35	1,00	0,31	0,05	0,08	0,36	0,34
54	0,41	0,24	0,35	0,10	0,11	0,07	0,11	-0,12	0,09	-0,23	0,43	0,31	0,56	0,31	1,00	0,02	0,41	0,40	0,57
55	0,03	0,05	-0,01	0,01	-0,01	-0,03	0,10	0,05	-0,02	-0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,02	1,00	-0,03	0,06	-0,02
56	0,37	-0,27	0,40	0,15	0,00	0,06	0,11	-0,34	0,03	-0,35	0,24	0,07	0,36	0,08	0,41	-0,03	1,00	-0,25	0,58
57	0,16	0,66	0,07	0,05	0,07	-0,03	0,21	0,17	-0,01	-0,26	0,31	0,30	0,41	0,36	0,40	0,06	-0,25	1,00	0,14
58	0,56	0,21	0,54	0,48	0,18	0,09	0,11	0,14	0,17	0,17	0,24	0,09	0,59	0,34	0,57	-0,02	0,58	0,14	1,00
59	-0,04	0,39	0,13	0,16	-0,01	0,16	0,04	0,33	0,00	0,19	0,10	0,09	0,37	0,20	0,18	0,02	-0,26	0,59	0,18
60	-0,05	0,00	-0,20	0,09	-0,03	-0,01	0,14	0,47	-0,09	0,50	-0,32	-0,21	-0,22	0,01	-0,32	-0,01	-0,27	-0,19	-0,02
61	0,62	0,12	0,45	0,34	0,06	0,08	0,07	-0,23	0,21	-0,17	0,34	0,17	0,57	0,30	0,64	-0,03	0,69	0,15	0,79
62	0,30	0,43	0,18	0,05	0,09	-0,09	0,34	-0,02	0,09	-0,58	0,43	0,31	0,64	0,42	0,56	0,07	0,28	0,77	0,36
63	-0,25	0,12	-0,25	-0,01	0,11	-0,01	0,09	0,39	-0,05	0,34	-0,34	-0,25	-0,13	-0,15	-0,36	0,04	-0,53	0,09	-0,31

	59	60	61	62	63
2	-0,08	-0,46	0,26	0,50	-0,34
3	0,09	0,42	-0,77	-0,40	0,64
4	0,10	0,52	-0,76	-0,51	0,67
5	0,02	0,43	-0,04	-0,55	0,14
6	0,04	0,42	-0,59	-0,36	0,60
7	0,05	0,50	-0,75	-0,54	0,73
8	0,00	0,22	-0,43	-0,44	0,33
9	0,03	0,28	0,29	-0,29	-0,12
10	0,00	0,43	-0,31	-0,71	0,24
11	-0,02	0,46	-0,45	-0,76	0,34
12	-0,04	-0,28	-0,11	0,37	0,04
13	0,20	0,44	-0,07	-0,02	0,47
14	0,36	-0,17	0,02	0,53	0,04
15	0,36	0,11	0,01	0,21	0,22
16	0,28	-0,13	0,12	0,44	-0,06
17	0,30	-0,22	0,07	0,60	-0,02
18	0,27	-0,20	-0,07	0,54	0,02
19	-0,11	-0,18	0,44	0,00	-0,30
20	0,36	0,12	0,03	0,26	0,19
21	0,10	0,21	-0,28	-0,44	0,17
22	0,29	-0,20	-0,01	0,54	0,07
23	0,30	0,20	-0,15	0,03	0,41
24	0,16	0,13	-0,14	-0,08	0,16
25	0,02	0,06	-0,10	0,21	0,20
26	0,36	-0,10	-0,21	0,35	0,19
27	0,31	-0,18	0,00	0,51	0,07
28	0,34	0,05	-0,12	0,28	0,25
29	0,13	0,26	0,24	-0,07	0,17
30	0,26	-0,37	0,21	0,85	-0,06
31	-0,02	-0,02	0,03	0,32	-0,08
32	0,25	-0,39	0,15	0,73	-0,14
33	0,02	0,40	-0,08	-0,47	0,24
34	0,10	-0,01	-0,16	0,38	0,14
35	0,06	0,09	-0,08	-0,23	0,11
36	-0,18	-0,21	0,20	0,14	-0,22
37	0,16	0,33	-0,30	-0,20	0,26
38	0,17	0,04	0,12	-0,07	-0,05
39	-0,21	-0,34	0,26	0,49	-0,20
40	-0,04	-0,05	0,62	0,30	-0,25
41	0,39	0,00	0,12	0,43	0,12
42	0,13	-0,20	0,45	0,18	-0,25
43	0,16	0,09	0,34	0,05	-0,01
44	-0,01	-0,03	0,06	0,09	0,11
45	0,16	-0,01	0,08	-0,09	-0,01
46	0,04	0,14	0,07	0,34	0,09
47	0,33	0,47	-0,23	-0,02	0,39
48	0,00	-0,09	0,21	0,09	-0,05
49	0,19	0,50	-0,17	-0,58	0,34
50	0,10	-0,32	0,34	0,43	-0,34
51	0,09	-0,21	0,17	0,31	-0,25
52	0,37	-0,22	0,57	0,64	-0,13
53	0,20	0,01	0,30	0,42	-0,15
54	0,18	-0,32	0,64	0,56	-0,36
55	0,02	-0,01	-0,03	0,07	0,04
56	-0,26	-0,27	0,69	0,28	-0,53
57	0,59	-0,19	0,15	0,77	0,09
58	0,18	-0,02	0,79	0,36	-0,31
59	1,00	0,16	-0,03	0,35	0,27
60	0,16	1,00	-0,27	-0,34	0,43
61	-0,03	-0,27	1,00	0,51	-0,53
62	0,35	-0,34	0,51	1,00	-0,13
63	0,27	0,43	-0,53	-0,13	1,00

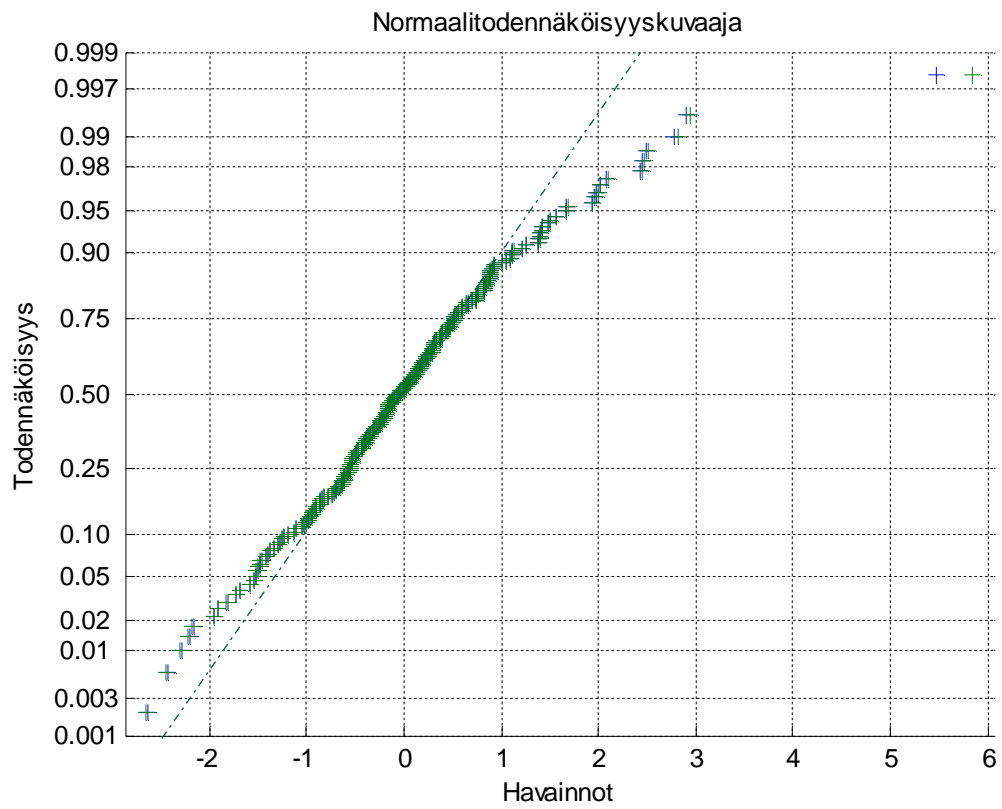
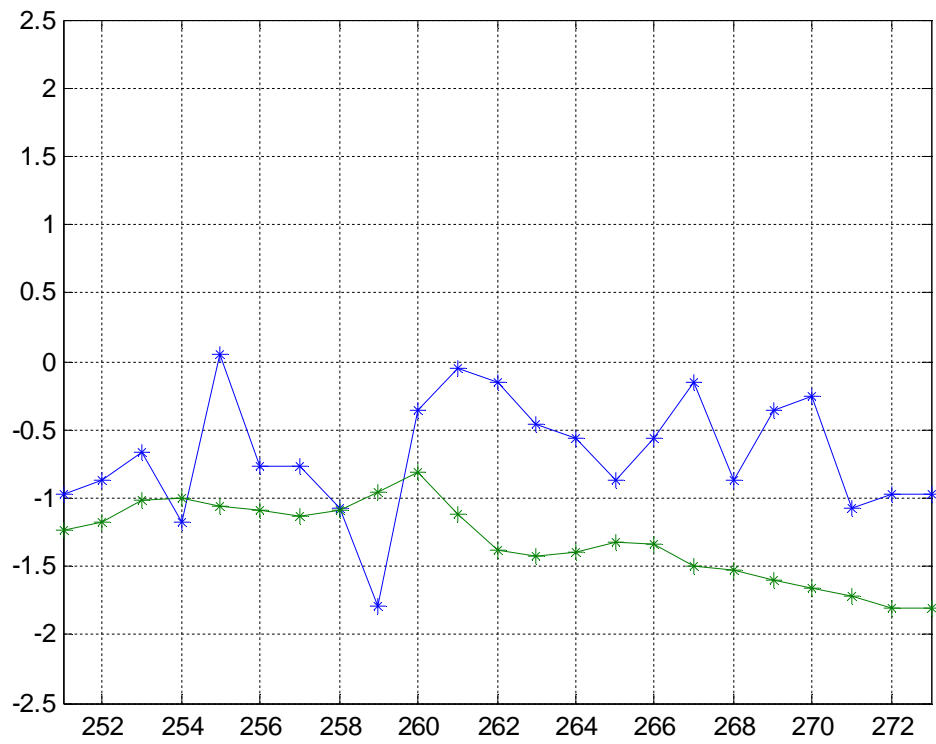
Merkittäviä korrelaatioita



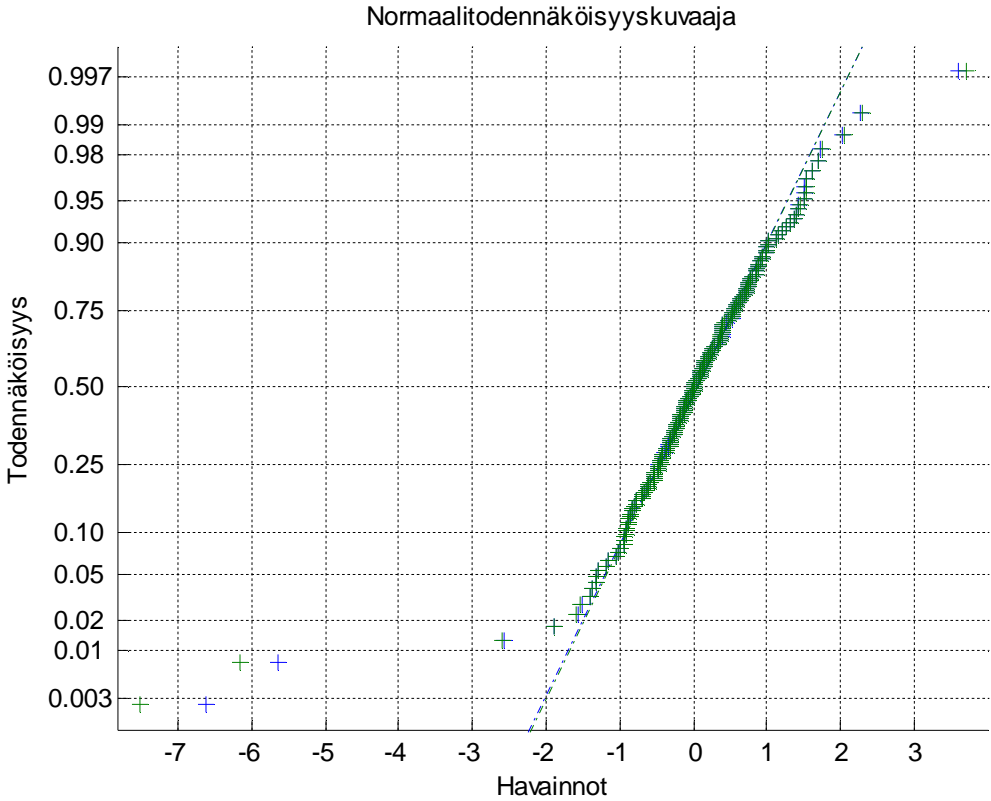
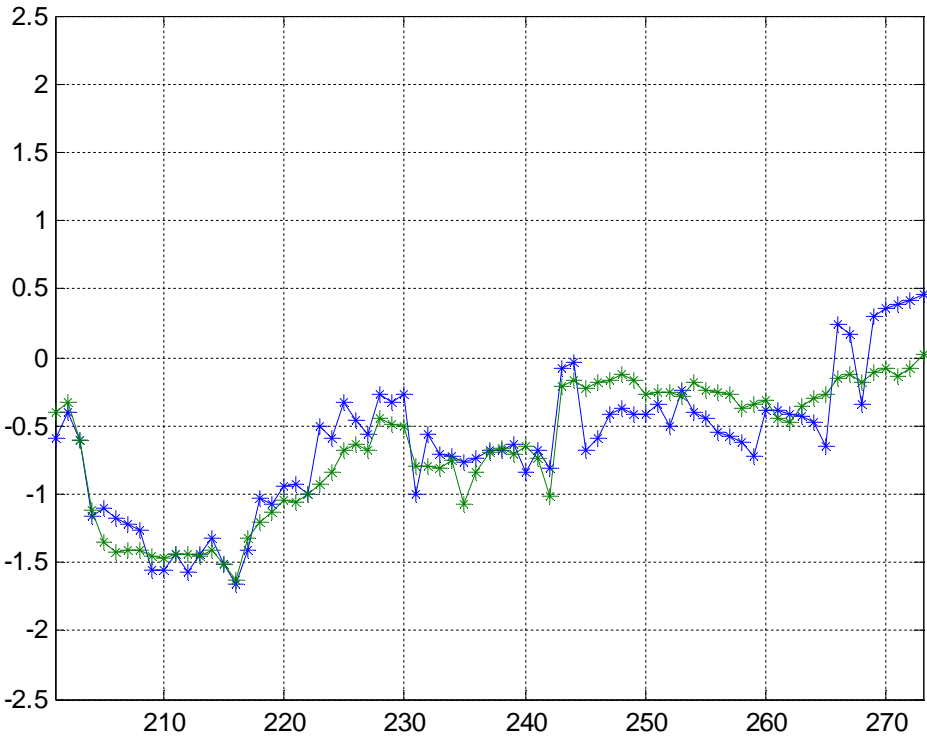




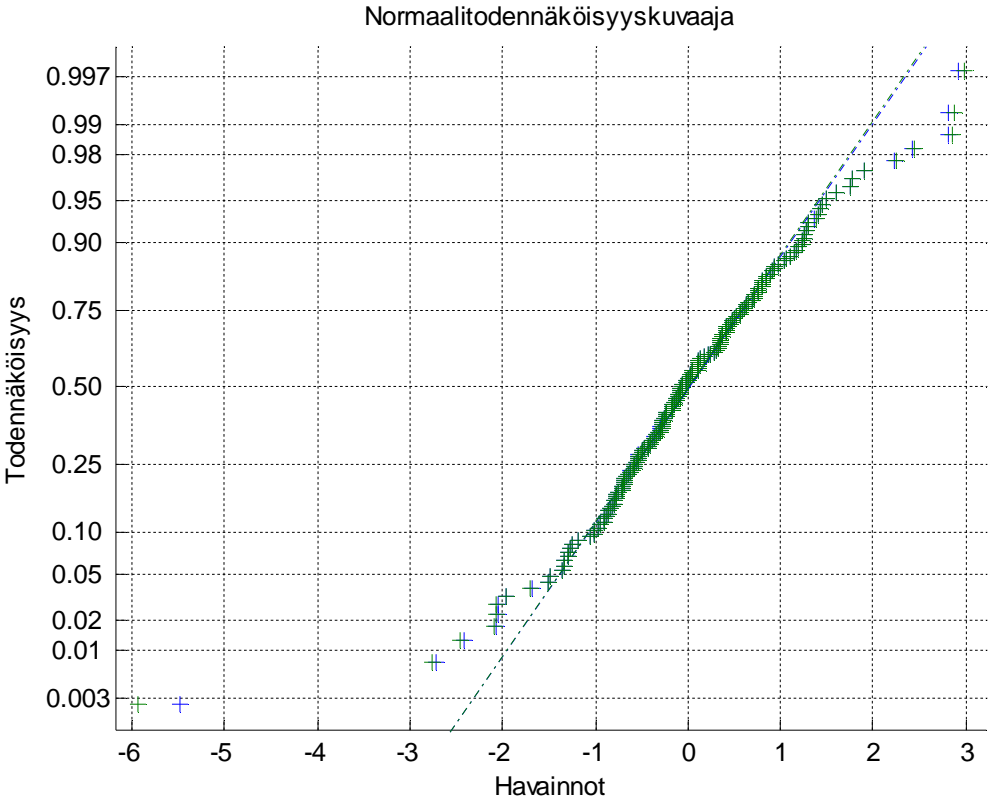
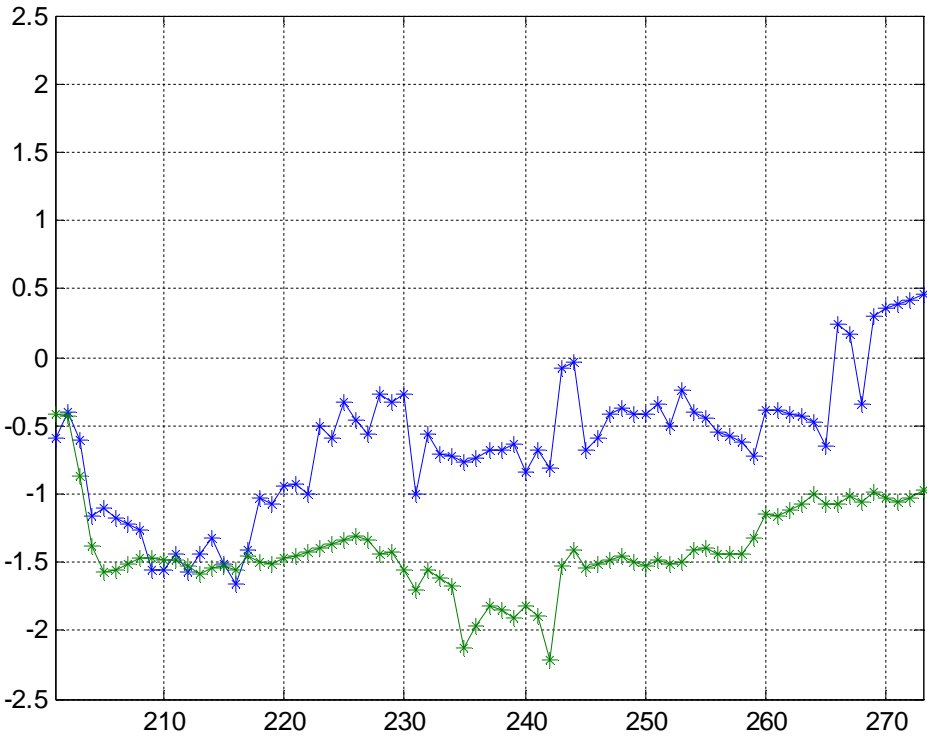
Muuttujat	b	b keskihajonta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen Q ²
Leikkauspiste					
6	-0.09230	0.03764	-2.45187	1.4919E-02	-
16	0.87150	0.05520	15.78848	0.0000E+00	50.636
22	0.67671	0.07056	9.59059	0.0000E+00	58.211
28	0.44507	0.07383	6.02828	6.1448E-09	62.356
30	-0.20299	0.03891	-5.21698	3.9075E-07	66.265
37	0.13866	0.03898	3.55699	4.5121E-04	66.825
36	-0.17625	0.05028	-3.50496	5.4400E-04	67.524
27	-0.15587	0.04246	-3.67085	2.9745E-04	68.947
5					69.511
17					69.582
3					70.075
40					70.183
					70.124



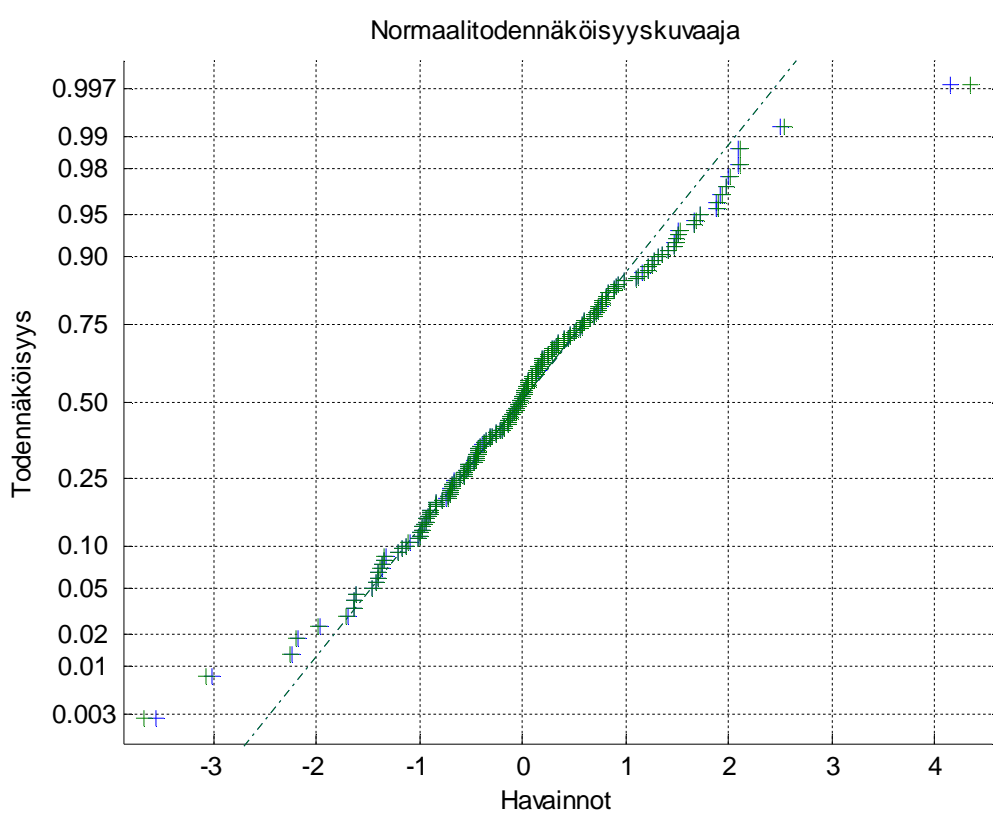
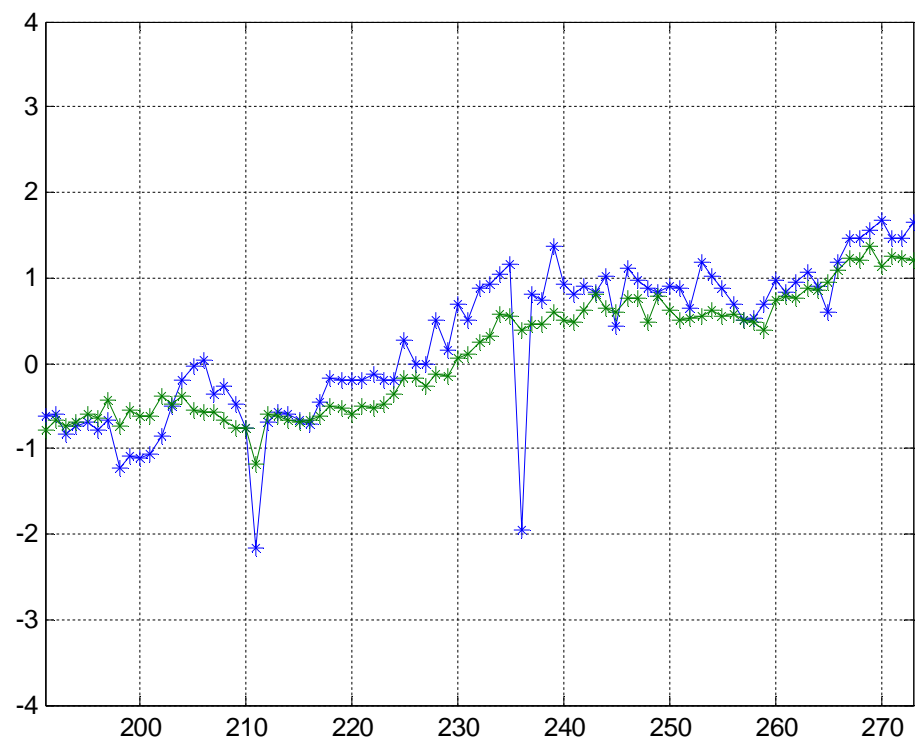
Muuttujat	b	b keskihajonta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen Q ²
Leikkauspiste					
6	0,00027	0,03987	0,00670	9,9466E-01	-
132	1,02797	0,04463	23,03336	0,0000E+00	50,636
	0,17901	0,04226	4,23548	3,2426E-05	59,310
38	0,51221	0,05848	8,75861	4,4409E-16	64,125
786	-0,57020	0,07780	-7,32869	3,4612E-12	67,905
671	0,27559	0,04706	5,85617	1,5363E-08	70,737
832	-0,25476	0,06300	-4,04380	7,0738E-05	72,403
7	0,14837	0,03884	3,82046	1,6938E-04	73,744
887					74,975
763					75,472
724					76,000
859					76,486
207					76,937



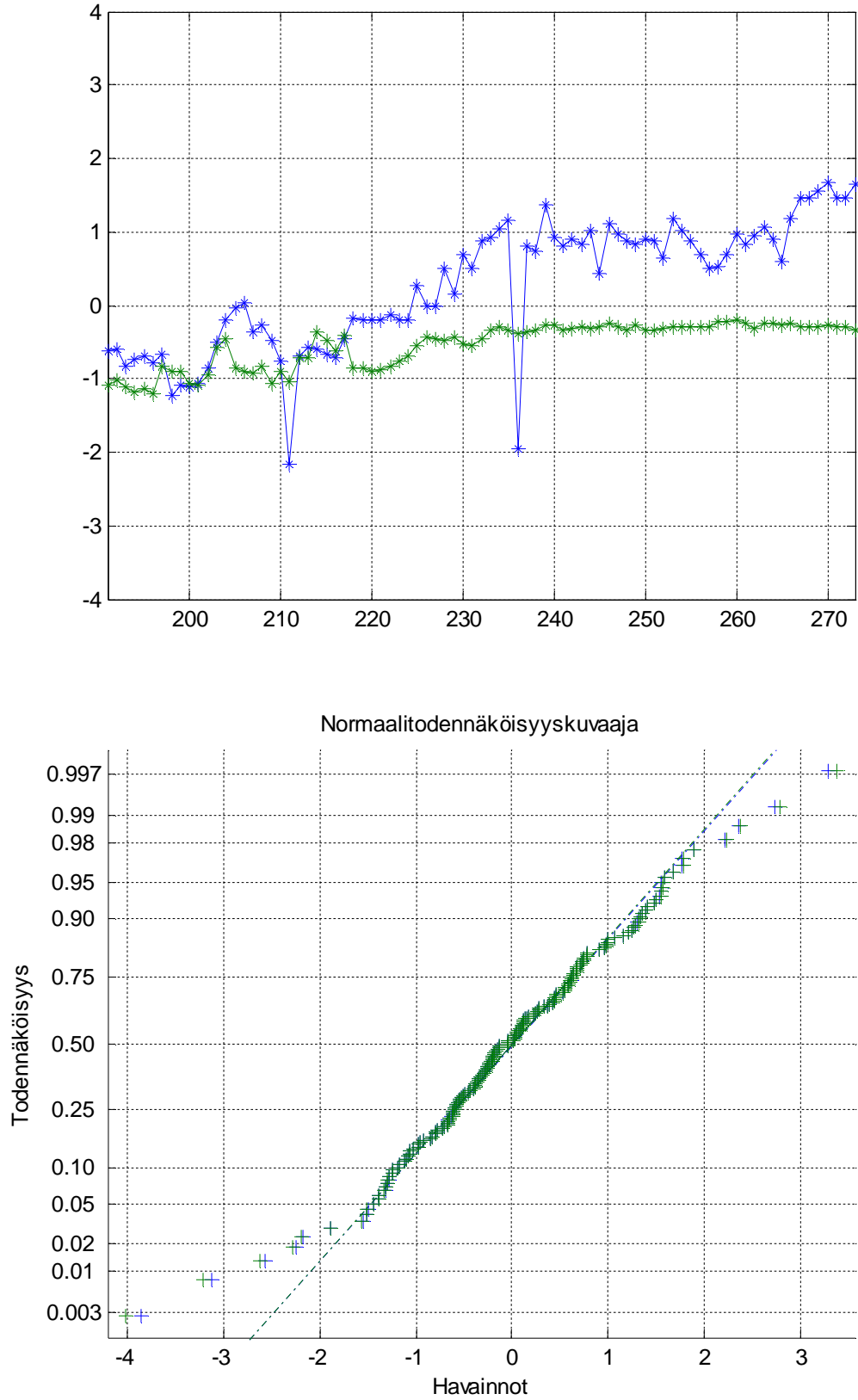
Muuttujat	b	b keskihaionta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen Q ²
Leikkauspiste					
29	0,01410	0,04488	0,31404	7,5382E-01	-
	0,92724	0,05518	16,80293	0,0000E+00	84,641
28	0,18203	0,02220	8,19930	3,2419E-14	87,725
10	-0,26091	0,03934	-6,63282	3,1958E-10	89,105
40	0,18086	0,03358	5,38566	2,0742E-07	89,750
25	-0,47842	0,14192	-3,37092	9,0402E-04	90,096
27					90,255
36					90,518
31					90,551
24					90,737
22					91,072
7					91,251
4					91,360



Muuttujat	b	b keskihajonta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen O ²
Lekkauspiste	-0,27196	0,02022	-13,44921	0,0000E+00	-
29	1,14118	0,02183	52,27995	0,0000E+00	84,641
672	0,09627	0,01142	8,42775	7,9936E-15	89,219
288	0,21958	0,02393	9,17492	0,0000E+00	92,050
613	-0,11809	0,01745	-6,76750	1,5122E-10	92,870
451	0,22761	0,03788	6,00824	9,1104E-09	94,083
815					94,511
854					94,986
503					95,458
374					95,708
830					96,040
163					96,274
769					96,448



Muuttujat	b	b keskihajonta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen Q ²
Leikkauspiste	-0,02825	0,03984	-0,70921	4,7909E-01	-
3	-0,52435	0,03429	-15,29253	0,0000E+00	62,395
10	-0,39855	0,04030	-9,88982	0,0000E+00	74,200
28	0,27538	0,03194	8,62185	3,1086E-15	79,319
39	0,26522	0,03453	7,68124	9,0483E-13	81,020
17	-0,33970	0,04743	-7,16251	1,8426E-11	84,871
33					85,510
5					85,949
32					86,246
12					86,392
15					86,826
13					87,636
25					88,066



Muuttujat	b	b keskihajonta	b:n t-arvot	t:n p-arvot	Mallin kumulatiivinen Q ²
Lekkauspiste					
3	-0,28060	0,03394	-8,26815	2,6645E-14	-
813	-0,64794	0,03268	-19,82898	0,0000E+00	62,395
20	0,26270	0,05008	5,24556	4,2568E-07	74,626
20	-0,37566	0,05670	-6,62505	3,7121E-10	78,458
305	0,22288	0,03230	6,90066	8,0879E-11	81,982
294	0,14330	0,03345	4,28429	2,9510E-05	83,557
610					84,819
626					85,631
570					87,261
324					88,251
310					88,833
523					89,732
28					90,402

[illegible]